



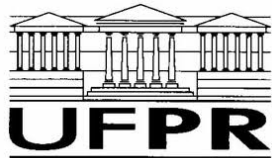
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**Análise teórica da interação de fulerenos (C_{60} e C_{70}) com
polímero e nanofitas de carbonos**

Clarice de Souza

Orientador: *Marlus Koehler*

— Fevereiro de 2016 —



Análise teórica da interação de fulerenos
(C_{60} e C_{70}) com polímero e nanofitas de
carbonos

TEXTO DA TESE DE DOUTORADO

2016

Clarice de Souza

Texto apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Paraná, referente a defesa de Doutorado.

— Curitiba-PR —

Ficha Catalográfica

Catalogação na fonte realizada por Luciana Duarte – CRB11/1010

S729a Souza, Clarice de

Análise teórica da interação de fulerenos (C₆₀ e C₇₀) com polímero e nanofitas de carbono / Clarice de Souza. — Curitiba, 2016.

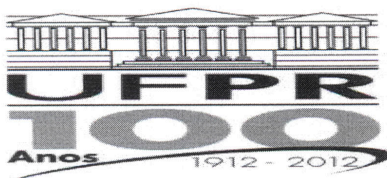
157f.: color.

Tese (Doutorado). Universidade Federal do Paraná. Departamento de Física. Curitiba, 2016.

Orientador: Marlus Koehler

1. Energia solar – conversão de energia luminosa - efeito fotovoltaico. 2. Células fotovoltaicas orgânicas – fulerenos - nanofitas de grafeno - polímero P3HT. 4. Métodos computacionais – TDF e CDA. I. Título.

CDD 537.54



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

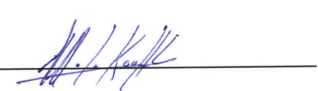
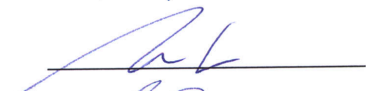
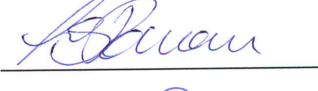
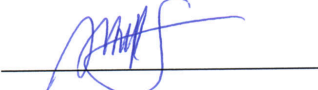
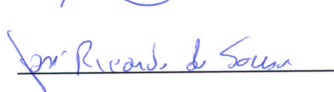
ATA DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

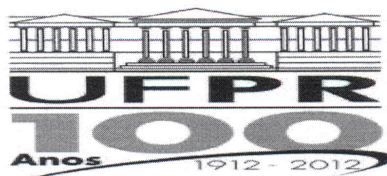
*“Análise Teórica da Interação de Fullerenos (C60 e C70) com
Polímeros e Nanofitas de Carbono”.*

ALUNA

CLARICE DE SOUZA

Em sessão pública iniciada às quatorze horas do dia 17 de fevereiro de 2016,
após um seminário sob o título acima e posterior arguição, esta banca examinadora decidiu
APROVAR a candidata com o conceito global B.

Banca Examinadora	Assinatura	Conceito
Prof. Dr. Marlus Koehler (UFPR)		<u>B</u>
Prof. Dr. Marcos Gomes Eleutério Da Luz (UFPR)		<u>B</u>
Profª. Dra. Lucimara Stolz Roman (UFPR)		<u>B</u>
Prof. Dr. Alberto Sebastião de Arruda (UFMT)		<u>B</u>
Prof. Dr. José Ricardo de Sousa (UFAM)		<u>B</u>



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

PARECER

Os abaixo-assinados, membros da banca examinadora de Defesa de Tese de Doutorado da aluna **CLARICE DE SOUZA**, consideram aprovada a redação final da tese, cujo título é: “*Análise Teórica da Interação de Fulerenos (C60 e C70) com Polímeros e Nanofitas de Carbono*”.

Curitiba, 17 de fevereiro de 2016.

Banca Examinadora

Assinatura

Prof. Dr. Marlus Koehler (UFPR)

Prof. Dr. Marcos Gomes Eleutério da Luz (UFPR)

Profª. Dra. Lucimara Stolz Roman (UFPR)

Prof. Dr. Alberto Sebastião de Arruda (UFMT)

Prof. Dr. José Ricardo de Sousa (UFAM)

Aos meus pais e ao Alexandre.

Tudo aquilo que o homem
ignora, não existe para ele.
Por isso o universo de cada
um, se resume no tamanho
de seu saber.

Desconhecido

Agradecimentos

Ao criador, pelas grandes iluminações.

Aos meus pais, Julião de Souza e Hilda Gomes de Souza, por me ensinarem que amor, respeito e a honestidade são as bases para construir uma vida.

Ao Alexandre, meu esposo, que entende que amar nunca é limitar, mas sempre incentivar à conquista dos sonhos, pois através da realização pessoal o amor é renovado a cada dia.

Ao Professor Marlus Koehler por todas as contribuições.

Ao departamento de Física e os colegas de sala (Alessandra, Alexandra e Alan) e os demais da pós.

Ao Prof. Alberto Arruda, por disponibilizar o cluster da UFMT.

Aos professores que estiveram presente e contribuíram durante a minha vida acadêmica.

A minha amiga Alexandra Valentim, que sempre esteve ao meu lado, principalmente nos momentos difíceis de decisões.

Ao Prof. Paulo Marreiro Jr. e Larisse Livramento dos Santos por facilitarem o desenvolvimento deste trabalho no IFAM.

Ao Alysson Brhian pela grande parceria no IFAM.

A Eduarda Sanção por dispor do tempo para me ajudar a cumprir inúmeras tarefas necessárias para o término deste trabalho.

A Adelaide e Eduardo pela ajuda.

E para não esquecer de alguém, à todos que me querem bem.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

Abstract

The solar energy is the most abundant source of energy and is the one that gives us a clean and renewable alternative. Current researches are focused on to capture and to transform this form of energy into electrical energy. However, devices capable of performing this uptake and production are silicon-based, which besides presenting high cost, still has low efficiency.

As other scientific researches, at this work, we seek for materials able to capture and transform solar energy into electricity, in order to optimize efficiency and reduce costs. We used DFT (Density Functional Theory) and DFTB (Density Functional based Tight Binding) methods to perform simulations and investigate the theoretical behavior of the electronic structure of fullerenes C_{60} and C_{70} , of the polymer P3HT and of the passivated carbon nanoribbons with atoms oxidized and protons with the chemical -OH.

We aimed to analyze the possibility of using these structures as candidates for materials component in photovoltaic devices. From our theoretical studies we observed a favorable interaction to an elementary charge transfer between the C_{70} , when it is in interaction with the oxidized nanoribbon.

Key words: fullerene, nanoribbon, P3HT and solar cells.

Resumo

A energia solar é a fonte de energia mais abundante e é a que nos proporciona uma fonte limpa e renovável. As pesquisas atuais estão voltadas para a captação e conversão dessa fonte de energia em energia elétrica. No entanto, os dispositivos capazes de realizar essa captação e produção são a base de silício, que além de apresentar custo elevado é ainda de baixa eficiência.

Nosso trabalho vem ao encontro das pesquisas que buscam outros materiais capazes de captar e transformar a energia solar em elétrica, sempre no intuito de buscar eficiência e custo.

Aqui, através dos métodos TFD (Teoria do Funcional Densidade) e TDFTB (Teoria do Funcional Densidade baseado em Tight Binding), fizemos simulações para realizarmos uma análise teórica da estrutura eletrônica dos fulerenos C_{60} e C_{70} bem como do polímero P3HT e nanofitas de carbono passivadas com átomos de hidrogênios e oxidada com o grupo químico -OH, com o objetivo de analisarmos a possibilidade dessas estruturas serem possíveis candidatas a materiais componentes de dispositivos fotovoltaicos. Das interações analisadas, mostramos que, teoricamente, a interação mais favorável a uma transferência de carga elementar se dá entre o C_{70} interagindo com a nanofita oxidada.

Palavras chave: fulerenos, nanofitas de grafeno, P3HT, célula solar orgânica.

Conteúdo

1	Introdução	16
1.1	Efeito fotovoltaico	17
1.2	Dispositivos fotovoltaicos	20
1.2.1	Mecanismos de transporte	20
1.2.2	Semicondutores orgânicos	22
1.2.3	Dispositivos fotovoltaicos Orgânicos	23
1.2.4	Radiação solar	23
1.2.5	Mecanismos de conversão da energia luminosa nas células fotovoltaicas orgânicas	24
1.2.6	Arquitetura das células fotovoltaicas orgânicas	26
1.2.7	Princípio do funcionamento do dispositivo bicamada	29
1.3	Motivações e objetivos	31
2	Tópicos importantes para o trabalho	32
2.1	O átomo de carbono	32
2.2	Fulerenos	34
2.2.1	Fulereo - C_{60}	35
2.3	Fulereo - C_{70}	37
2.4	Nanofitas de grafeno.	38
2.4.1	Nanofitas tipo Zigzag	40
2.4.2	Nanofitas tipo <i>armchair</i>	41
2.5	Polímero	42
2.5.1	Polímero P3HT - poly(3-hexylthiophene)	42
3	Método Computacional	44
3.1	A equação de Schrödinger	44

3.2	O método variacional	47
3.3	O método TFD	47
3.3.1	O formalismo do método TFD	48
3.3.2	O método de Kohn-Sham	51
3.4	Funcional de troca e correlação	55
3.5	Funções de base	58
3.6	Método CDA	59
4	Resultados - Fullerenos e o polímero P3HT	64
4.1	Fullerenos	64
4.1.1	C_{60}	64
4.1.2	C_{70}	65
4.2	Polímero P3HT - poly(3-hexylthiophene)	65
4.3	Procedimentos e resultados do complexo ($C_{60} + P3HT$)	66
4.4	Procedimentos e resultados do complexo ($C_{70} + P3HT$)	78
4.5	Considerações finais.	90
5	Resultados para fullerenos e nanofitas de grafeno passivadas com átomos de hidrogênio	92
5.1	Nanofitas de grafeno passivadas com átomos de hidrogênio . .	93
5.1.1	Tamanho das nanofitas	93
5.2	Nanofita NF1 + C_{60}	94
5.3	Nanofita NF2 + C_{60}	97
5.4	Comparação entre as nanofitas NF1 e NF2 na presença do C_{60}	101
5.5	Nanofita NF2 + C_{70}	103
5.6	Comparações entre NF2 + C_{60} e NF2 + C_{70}	107
5.7	Considerações finais	108
6	Resultados para fullerenos e nanofitas oxidadas	110
6.1	Nanofitas oxidadas	110
6.2	C_{60} interagindo com as nanofitas NFO-1 e NFO-2	112
6.3	C_{60} interagindo com a nanofita oxidada NFO-3	118
6.4	C_{70} interagindo com a nanofita oxidada NFO-3	121
6.5	Considerações finais	125

7	Conclusões	126
7.1	Trabalhos futuros	128
	Bibliografia	130
	Apêndices	142
A	Efeito fotoelétrico	143
B	Método Hartree-Fock	147
C	O método DFTB	154

Lista de Figuras

1.1	Formação da banda de energia	21
1.2	Níveis de energia dos orbitais moleculares do C=C	22
1.3	Espectro ótico de massa de ar	24
1.4	Espectro solar	25
1.5	Modelo de Arkhipov	27
1.6	Esquema de um dispositivo bicamada	29
1.7	Esquema de um dispositivo bicamada	30
2.1	Hibridização do carbono na rede de grafeno	33
2.2	Níveis de energia	34
2.3	A molécula C_{60}	35
2.4	Espectro de absorção do C_{60}	36
2.5	A molécula do C_{70}	37
2.6	Espectro de absorção do C_{70}	38
2.7	Rede de grafeno	39
2.8	Estados π na borda zigzag	40
2.9	Nanofitas não metálicas	41
2.10	Tiofeno	43
3.1	Fluxograma do processo autoconsistente	56
3.2	Ilustração dos fragmentos	60
3.3	Composições de orbitais moleculares	61
3.4	Composições de orbitais moleculares	63
4.1	Ligações da molécula de C_{70}	65
4.2	Estrutura do oligômero do P3HT	66

4.3	Faces do fulereno	67
4.4	Distribuição espacial dos orbitais	69
4.5	Fração percentual dos orbitais	70
4.6	Aproximação dos orbitais P_z	71
4.7	Energia do complexo	72
4.8	Gap de energia	73
4.9	Energia do HOMO e LUMO	74
4.10	Diferença de energia	75
4.11	Fração de carga elementar transferida	76
4.12	Magnitude do momento de dipolo	77
4.13	Representação do momento de dipolo	77
4.14	Momento de dipolo	78
4.16	Interação das faces da molécula do C_{70}	80
4.17	Distribuição espacial dos orbitais	81
4.18	Fração percentual dos orbitais	82
4.19	Gap de energia	83
4.20	Gap de energia do complexo	84
4.21	Diferença de energia	85
4.22	Fração de carga elementar	87
4.23	Orientação do momento de dipolo	87
4.24	Momento de dipolo	88
4.25	Momento de dipolo em função	88
4.26	Esquema de polarização	89
5.1	Dimensões das nanofitas	93
5.2	Vista superficial do C_{60} sobre a nanofita	94
5.3	Distribuição espacial dos orbitais HOMO e LUMO	95
5.4	Níveis de energia do orbital HOMO e LUMO	96
5.5	Orientação do vetor momento de dipolo	97
5.6	Visualização superficial da posição do C_{60}	98
5.7	Distribuição espacial dos orbitais HOMO e LUMO	99
5.8	Níveis de energia dos orbitais HOMO e LUMO.	100
5.9	Vetor momento de dipolo	101
5.10	Interação entre o C_{70} e a nanofita.	103

5.11	Distribuição espacial dos orbitais HOMO e LUMO	104
5.12	Níveis de energias dos orbitais HOMO e LUMO	106
5.13	Vetor momento de dipolo	107
6.1	Nanofitas	111
6.2	Vista superior das interações	112
6.3	Distribuição espacial dos orbitais	113
6.4	Energia dos orbitais HOMO e LUMO	115
6.5	Energia dos orbitais HOMO e LUMO da nanofita pequena . .	116
6.6	Vetor momento de diplo	117
6.7	Posições da molécula	118
6.8	Distribuição espacial dos orbitais	119
6.9	Níveis de energia dos orbitais	121
6.10	Vista superior do C_{70} sobre a nanofita	122
6.11	Distribuição espacial dos orbitais HOMO e LUMO	123
6.12	Níveis de energia dos orbitais HOMO e LUMO.	124
6.13	Orientação do momento de dipolo	124
B.1	Fluxograma do processo autoconsistente	153

Lista de Tabelas

5.1	Fração percentual dos orbitais da nanofita	105
6.1	Contribuição percentual dos orbitais da nanofita	114
6.2	Momento de dipolo do complexo	117
6.3	Fração percentual dos orbitais	119
6.4	Fração percentual dos orbitais	123

Capítulo 1

Introdução

Pesquisas atuais indicam que a população do planeta consome, em média, uma potência de 15 TW por ano. Entretanto, esse consumo será o dobro até o ano de 2050, uma vez que a população mundial cresce de forma exponencial, o que representa um aumento considerável de consumidores [1]. A energia elétrica consumida hoje, no mundo, é predominantemente de combustíveis fósseis, e não de hidrelétricas como ocorre no Brasil. E, embora essas fontes de energia possam ser suficiente ainda por algum tempo, há razões que justifiquem a busca por outras fontes de energia.

Entre as diversas razões, citamos duas que fazem parte tanto do consenso político quanto científico. A primeira trata do fato de que os combustíveis fósseis são finitos e a sua distribuição na superfície da Terra é desequilibrada. A segunda razão implica a queima dos combustíveis fósseis, que acarreta a emissão do dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera e é um dos grandes responsáveis pelas mudanças climáticas. Isso se deve ao fato de que o aumento exagerado na concentração do gás carbônico conduz a uma elevação da temperatura global [2].

Uma alternativa para sanar ou minimizar a escassez dos recursos fósseis e o aumento na concentração do CO_2 é fazermos o uso das fontes alternativas de energia que são derivadas do meio ambiente natural, como a solar, eólica (proveniente do vento), geotérmica (energia de calor oriunda da Terra), biomassa (energia que é gerada por meio da decomposição de materiais orgânicos), e a energia dos oceanos e rios. Essas fontes de energia são inesgotáveis,

ao contrário dos combustíveis fósseis que, além de ter uso limitado, poluem o meio ambiente e podem prejudicar o homem. A grande importância dessas fontes está no fato de fornecer uma energia limpa com menor incidência de danos ao meio ambiente, além de reduzir a dependência de fontes de combustíveis estrangeiros e nucleares[3].

No cenário mundial, existe um movimento muito significativo de investimentos na área de produção de energia limpa, com destaque para a China. Este país não só está mudando a sua matriz energética, que é uma das maiores poluidoras do planeta, mas também passou a criar uma indústria de energia verde, transformando-a em líder da revolução científica e tecnológica nesta área [4].

Segundo o Ministério de Minas e Energia, o Brasil tem a quarta maior produção de energia renovável do mundo e a quarta maior participação de fontes renováveis em sua matriz energética. Nesse cenário de crescimento das energias renováveis, estudos mostram que não aparece a predominância de uma fonte renovável sobre a outra, apenas um quadro de tendências, pois a matriz energética escolhida depende do cenário geográfico, social e político. Estima-se que até 2050, a energia eólica, solar e biomassa sejam as fontes de energia renovável que mais aumentem a sua contribuição global. Dentre as três mais promissoras, a merecedora de grande destaque, para o nosso caso, é a energia solar [5]. Essa forma de energia pode ser convertida em energia elétrica através do efeito fotovoltaico. Porém, ainda com baixa eficiência de conversão, diversos estudos estão sendo realizados buscando melhorar a eficiência e diminuir os custos da conversão de energia solar em energia elétrica.

1.1 Efeito fotovoltaico

Diante desse cenário de interesse de se obter energia elétrica através de uma fonte limpa, abundante e que não cause prejuízos ao homem e ao meio ambiente ao convertê-la em energia elétrica, o nosso trabalho é motivado pelo interesse no uso da energia solar.

A conversão direta da energia luminosa (espectro visível) em energia elétrica denomina-se efeito fotovoltaico, porém o elemento que realiza a conversão da luz visível em energia elétrica é a célula fotovoltaica [6].

A descoberta do efeito fotovoltaico foi observado em 1839 pelo físico francês Alexandre Edmond Becquerel [7]. Durante experimentos eletroquímicos, ele verificou que os eletrodos de platina ou de prata, quando expostos à luz, apresentavam uma diferença de potencial [8].

Na sequência, em 1873, Willoughby Smith descobriu a fotocondutividade em selênio (Se). Mais tarde, em 1877, dois inventores norte americanos, W.G. Adams e R. E. Day, demonstraram a capacidade fotovoltaica desse material [4, 9]. Porém, essas descobertas acidentais e o desenvolvimento empírico não foram o suficientes para grandes avanços. A explicação do efeito fotoelétrico (ver Apêndice A) por Albert Einstein em 1905 [10], o que lhe rendeu posteriormente o prêmio Nobel em 1924, contribuiu significativamente para avanço das células solares. Também, houve a contribuição da mecânica quântica e, em particular, a teoria de bandas e a física dos semicondutores, assim como as técnicas de purificação e dopagem associadas ao desenvolvimento do transistor de silício.

Porém, efetivamente, a história da primeira célula solar começou em março de 1953. Neste ano, Calvin Fuller, um químico dos “Bell Laboratories” (Bell Labs), desenvolveu um processo de difusão para introduzir impurezas em cristais de silício, de modo a controlar as suas propriedades elétricas (um processo chamado dopagem). Fuller produziu uma barra de silício dopado com uma pequena concentração de gálio, que o torna condutor [11]. Seguindo as instruções de Fuller, o físico Gerald Pearson mergulhou esta barra de silício dopado num banho quente de lítio, criando assim, na superfície da barra, uma zona com excesso de elétrons livres, portadores com carga negativa. Ao caracterizar eletricamente esta amostra, Pearson verificou que ela produzia uma corrente elétrica quando exposta à luz. Assim, surgiu a primeira célula solar de silício. Esse evento possibilitou a publicação do primeiro artigo [12] sobre células solares em silício ao mesmo tempo em que registravam a patente de uma célula com uma eficiência de conversão de potência de 4,5%. Alguns meses mais tarde, os próprios pesquisadores reportaram uma eficiência de conversão de potência de 6% para células de silício monocristalino [13].

A evolução dos dispositivos fotovoltaicos pode ser classificada historicamente em três gerações.

A primeira geração está baseada nas pastilhas de silício monocristalino

e corresponde atualmente a cerca de 85% do mercado comercial [14]. Os dispositivos desse tipo possuem um amplo espectro de absorção da luz, partindo do ultravioleta até a região próxima do infravermelho [15]. Isso acaba aumentando a eficiência dessas células, que gira em torno dos 18% nas células comerciais, chegando a 25% em laboratório[14]. Embora tenham uma boa eficiência, esses sistemas são caros e o processo de produção é bastante complexo, pois os materiais precisam ter um alto grau de pureza, da ordem de 99,9%, o que acaba encarecendo essas células[16].

A segunda geração de células solares surgiu com o intuito de reduzir o custo de produção com uma fabricação mais econômica em termos de materiais e de consumo de energia. A economia do material se dá devido a espessura do filme, que é da ordem de $1\ \mu\text{m}$, contra $200\ \mu\text{m}$ da primeira geração. Nesse contexto, temos as células solares de silício policristalino e de silício amorfo, que são mais baratos que as células de silício monocristalino, porém o seu desempenho na conversão de potência é da ordem de 10 a 15%. Embora hoje o silício ocupe 85% do mercado de dispositivos fotovoltaicos, a sua produção apresenta um custo elevado. Isso faz com que novas pesquisas sejam feitas a fim de encontrar outras alternativas para substituir o silício. Uma das propostas é a utilização de semicondutores orgânicos no lugar dos inorgânicos.

A terceira geração das células solares veio para tentar melhorar o baixo desempenho e a funcionalidade das células da segunda geração. Dentre as células fotovoltaicas de terceira geração de destaque, estão as células solares orgânicas e células solares de polímero. Elas são construídas a partir de películas finas (tipicamente 100 nm) de semicondutores orgânicos, tais como polímeros (polifenileno e poly(3-hexyltiofeno)) e pequenas moléculas (o pentaceno e o fullereno). A mais alta eficiência atualmente obtida usando dispositivos fotovoltaicos baseados em polímeros semicondutores varia entre 8% a 10% [17]. No entanto, o interesse por materiais orgânicos reside em sua flexibilidade mecânica e em seu baixo custo. Ao contrário do silício tradicional, o processo de fabricação é rentável (material de baixo custo e alto rendimento de produção), com desafios técnicos limitados (não requer condições de alta temperatura e ambiente adequado para serem processados) [18].

1.2 Dispositivos fotovoltaicos

1.2.1 Mecanismos de transporte

O mecanismo de transporte de carga nos materiais varia de maneiras distintas entre os materiais cristalinos inorgânicos e os polímeros (materiais amorfos). Os elétrons dentro de uma rede cristalina estão livres e se movimentam em um potencial periódico na banda de condução [19]. A movimentação de cargas nos polímeros conjugados é caracterizada pela desordem na posição dos níveis de energia e por seus estados eletrônicos localizados nas moléculas individuais. Para tanto devem ser considerados não apenas a morfologia do polímero e os tipos de portadores de cargas envolvidos, mas considerar também a dimensão do sistema polimérico e os efeitos decorrentes dos diferentes níveis de dopagem [20]. Como resultado, o transporte entre esses estados ocorre através do mecanismo conhecido por “hopping” [21].

O termo “hopping” refere-se ao deslocamento de uma carga, termicamente ativada, de um sítio inicial para outro sítio próximo a ele [22]. Em um meio desordenado a nível macroscópico, o transporte de cargas é limitado pela presença de regiões amorfas que, conseqüentemente, induzem a formação de regiões com estados altamente localizados.

Outra forma de condução é uma conseqüência direta do surgimento de uma estrutura de bandas de energia nesses materiais e do preenchimento dos níveis de energia eletrônicos, obedecendo o princípio da exclusão de Pauli.

Em um sólido, um número muito grande de átomos interagem e os elétrons interferem entre si. Ou seja, as funções de onda que descrevem os elétrons individuais se superpõem, somam-se, resultando no desdobramento em mais níveis de energia possíveis. Conseqüentemente, um dado nível de energia do sistema é desdobrado em dois níveis de energia distintos quando começa a haver a superposição e a separação entre os níveis aumenta à medida que diminui a distância entre os átomos. Ao se considerar um sistema de N átomos de uma dada espécie, cada nível de um desses átomos dá origem a um nível do sistema N vezes degenerado, quando os átomos estão bem separados. Quando a separação diminui, cada um destes níveis se desdobra num conjunto

de N níveis. Quanto maior for o número de átomos acrescentado ao sistema, maior será o número de subníveis contido no mesmo conjunto desdobrado, cobrindo aproximadamente o mesmo intervalo de energia. Considerando que um sólido contém algo como 10^{23} átomos/mol, vê-se que os níveis de cada conjunto num sólido estão de tal forma próximos que na verdade constituem praticamente uma banda contínua de energia.

Para ilustrar a formação de bandas, temos a figura 1.1, em que consideramos um sólido em uma dimensão, onde cada átomo constituinte apresenta um orbital s disponível para formar um orbital molecular.

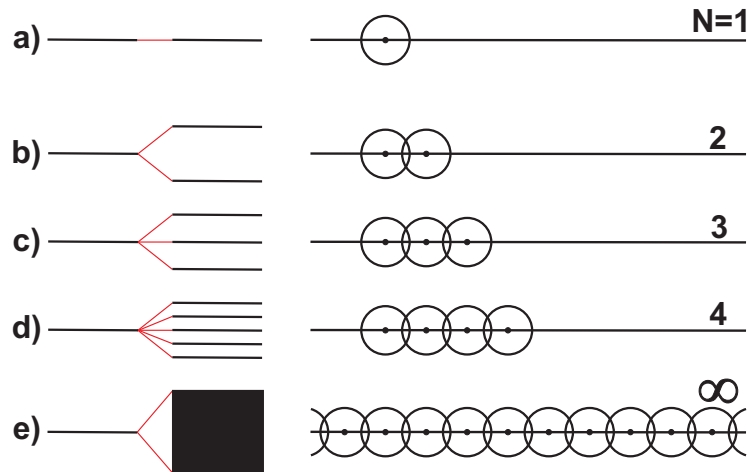


Figura 1.1: Formação da banda de energia. Em (a), um átomo contribui com um orbital s , em uma certa energia. Em (b), a junção de dois átomos leva à formação de dois níveis de energia diferentes, um ligante e outro antiligante. Em (c) e (d) ocorre o aumento do número de átomos e consequentemente no número de níveis de energia. Em (e), muitos átomos leva à formação da banda de energia. Adaptação: Ref [23].

Ao aproximamos N átomos de qualquer elemento, os níveis discretos dos N átomos se acoplam, formando faixas ou bandas de estados permitidos, que podem estar ocupados ou desocupados. Quando ocupadas, a banda recebe o nome de banda de valência e se desocupada, é chamada de banda de condução. Essas bandas podem estar separadas entre si por uma faixa de energia proibida, ou seja, sem estados permitidos, chamada de banda proibida ou gap de energia.

1.2.2 Semicondutores orgânicos

Existem duas classes principais de semicondutores orgânicos: materiais de baixo peso molecular e polímeros [24]. Ambos tem em comum a configuração eletrônica do carbono, em que há três orbitais híbridos do tipo sp^2 , responsáveis pela ligação do tipo σ e um orbital remanescente P_z , responsáveis pela ligação do tipo π (analisados com mais detalhes no Cap. 2).

A representação do orbital molecular, de um dois átomos de carbono com uma dupla ligação é dada pela figura 2.2.

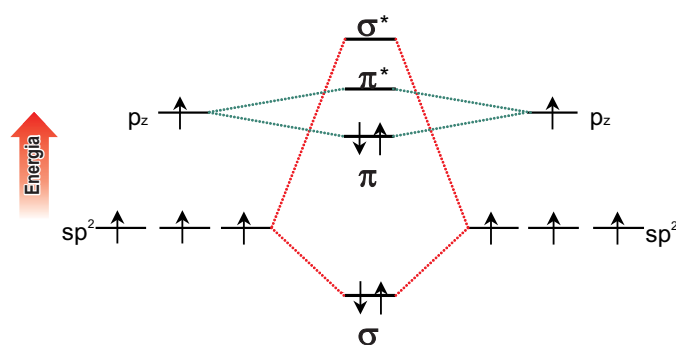


Figura 1.2: Níveis de energia dos orbitais moleculares do $C=C$. π é o orbital ligante e π^* , o antiligante. Adaptação: [25]

Através da Fig. 2.2, temos que as interações entre os orbitais atômicos P_z , que formam os orbitais moleculares π (ligante (π) e antiligante (π^*)), produzem uma distribuição de estados eletrônicos, semelhantes a uma estrutura de banda. Assim, neste caso, temos que, na banda de valência, o orbital molecular com nível de energia mais alto ocupado, recebe o nome de HOMO (“Highest Occupied Molecular Orbital”) e está relacionado ao orbital π ligante, enquanto que, o orbital molecular desocupado, de menor nível de energia, é o LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), e está relacionada ao orbital antiligante π^* .

A diferença entre o nível de energia HOMO e LUMO fornece a magnitude do gap de energia. Para os semicondutores orgânicos, o gap de energia varia entre 1 eV e 4 eV [26].

1.2.3 Dispositivos fotovoltaicos Orgânicos

Atualmente, os dispositivos fotovoltaicos à base de semicondutores orgânicos são amplamente pesquisados. Isso se deve à expectativa gerada devido aos bons resultados que semicondutores orgânicos tem apresentado. Entre as principais características desse componente, destacam-se [1]:

- baixo custo de produção;
- facilidade de produção em larga escala;
- baixa toxicidade dos materiais constituintes;
- pouco consumo de materiais de absorção (alguns gramas por metro quadrado);
- aplicação em novos dispositivos móveis (por exemplo, produtos eletrônicos de consumo), devido a flexibilidade mecânica e a leveza dos materiais utilizados.

É evidente que essas características, favoráveis aos semicondutores orgânicos, ainda trazem grandes desafios, uma vez que existe uma tecnologia estabelecida com o uso do silício. No entanto, o sucesso de células fotovoltaicas orgânicas depende fortemente dos estudos atuais, o que pode vir a consolidar uma nova e eficiente tecnologia.

1.2.4 Radiação solar

Pelo fato da radiação solar ser um fator importante para as células fotovoltaicas, é importante analisarmos que apenas uma parte da radiação solar atinge a superfície da Terra. Assim, existem fatores que influenciam a intensidade da luz incidente, como a própria distância entre o Sol e a Terra, que varia ao longo do ano. Também, a diminuição da radiação solar é causada pela reflexão, absorção (ozônio, vapor de água, oxigênio, dióxido de carbono) e dispersão (partículas de pó, poluição), sem esquecer o horário do dia [27].

Diante desse quadro de variações da radiação solar sobre a Terra, criou-se uma distribuição espectral de referência, com o intuito de permitir que, os laboratórios capacitados para caracterizar células solares, pudessem comparar os seus resultados. Assim, criou-se o padrão conhecido como espectro ótico de massa de ar AM X, onde X é a razão entre o caminho ótico percorrido pelos raios solares ao cruzar a atmosfera até o observador e o caminho vertical

na direção de zênite, ao nível do mar (figura 1.3). Atualmente, a distribuição espectral de referência é para o espectro de AM 1,5 correspondente à luz solar que atinge a superfície da Terra com um ângulo de incidência de $48,2^\circ$ em relação à incidência direta ao nível do mar (no zênite com AM 1,0). O espectro AM 0 corresponde está relacionada à radiação no zênite, fora da atmosfera [28].

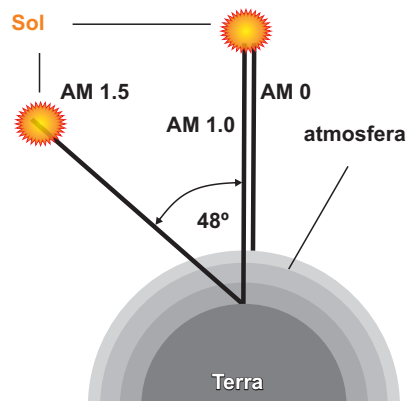


Figura 1.3: *Espectro ótico de massa de ar. AM 0 e AM 1,0 refere-se à incidência direta, respectivamente fora da atmosfera e ao nível do mar. AM 1,5 para uma superfície inclinada 48° . Adaptação: Ref. [29]*

1.2.5 Mecanismos de conversão da energia luminosa nas células fotovoltaicas orgânicas

As células fotovoltaicas são capazes de gerar energia elétrica através dos fótons que incidem sobre o material semicondutor e são absorvidos. Os fótons absorvidos devem ter energia ($h\nu$) igual ou maior que a energia de banda proibida do semicondutor utilizado como camada absorvedora. A radiação solar não absorvida pelas camadas atmosféricas da Terra é, em grande parte, a luz visível. Assim, o que interessa para o funcionamento das células fotovoltaicas são os fótons com comprimento de onda do visível até o infravermelho próximo, o que corresponde a comprimentos de onda de cerca de 390 nm a 1100 nm ou, em termos de energia, 1,1 eV a 3,1 eV (figura 1.4). Dessa forma, materiais semicondutores que apresentam energia

da banda proibida dentro dessa faixa são os possíveis candidatos para serem utilizados como camada ativa nestes dispositivos.

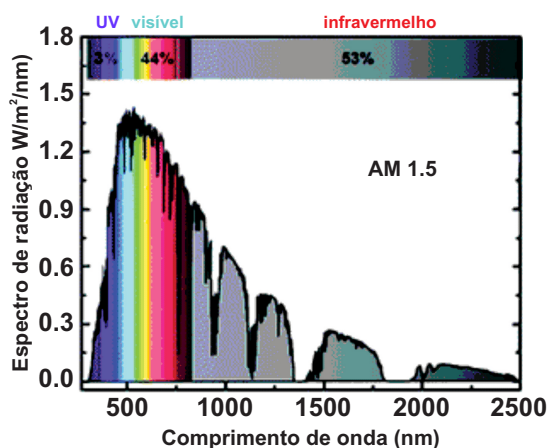


Figura 1.4: *Espectro solar para AM 1,5 em função do comprimento de onda.*
Adaptação: Ref. [30]

Assim, para que ocorra a absorção da luz pelo dispositivo, é necessário que o material semicondutor absorva fótons numa determinada faixa, que varia de acordo com o material utilizado. Desta maneira, o fóton, ao ser absorvido, gera pares elétron-buraco (excitons), promovendo o elétron da banda de valência para a banda de condução. A falta de um elétron (buraco) na banda de valência e o elétron promovido à banda de condução, formam um par de portadores de carga ligados pela atração coulombiana, também chamado de exciton (par elétron-buraco). A sua dissociação ocorre na interface doador-aceitador, gerando as cargas livres, que serão coletadas pelos eletrodos. É importante definir aqui que a molécula a partir da qual a carga é transferida é chamado de doadora de elétrons e a molécula que recebe o elétron doado é chamada de aceitadora de elétrons, daí o termo, complexo doador-aceitador.

Vale ressaltar aqui que a característica decisiva de qualquer material projetado para aplicações fotovoltaicas é a eficiência de dissociação do exciton fotogerado [31]. Na análise dos materiais orgânicos temos que, a energia de ligação de excitons é da ordem de 500 meV, representando aproximadamente vinte vezes a energia térmica à temperatura ambiente (≈ 26 meV), dando-lhes

estabilidade e exigindo mais energia para a dissociação dos excitons [32], se comparados aos semicondutores inorgânicos. Estes, apresentam uma energia de ligação bem menor, próxima à energia térmica em condições normais de temperatura e pressão, o que faz com que os excitons oriundos da absorção de fótons, sejam facilmente dissociados em elétrons e buracos [33]. Diante desse contexto, surgem questionamentos sobre o mecanismo que poderia fornecer uma eficiente dissociação do par elétron buraco com uma enorme energia de ligação em comparação com a energia térmica ($kT \approx 0,0265$ eV). Por esse motivo, surgem inúmeros modelos para explicar a eficiente dissociação do par elétron-buraco nos semicondutores orgânicos. O modelo escolhido para este trabalho é o modelo de Arkhipov [34] uma vez que existem evidências de que o modelo é parcialmente correto.

O modelo de Arkhipov sugere que uma camada dipolar é formada na interface doador-aceitador. Assim, um polímero, ao sofrer uma excitação ótica gera o éxciton (Fig. 1.5 (a)), que pode se difundir até a interface. A presença do dipolo na interface doador-aceitador (Fig. 1.5 (b)), gera uma barreira de potencial separando o elétron e o buraco que, segundo o modelo, é o responsável pela eficiente dissociação da carga na interface doador-aceitador. Este potencial, confina o buraco na cadeia polimérica, aumentando a sua energia do estado fundamental, diminuindo a energia necessária para escapar da atração coulombiana. Assim, devido a presença do dipolo é que torna possível a separação do exciton, que depois serão capturados pelos eletrodos (Fig. 1.5 (a)).

Com o que foi exposto acima, os fenômenos de interesse para os dispositivos fotovoltaicos, ocorrem na interface doador-aceitador. Assim, apresentaremos a sua arquitetura básica com alguns modelos das suas interfaces.

1.2.6 Arquitetura das células fotovoltaicas orgânicas

Os dispositivos são formados pelos seguintes componentes básicos [33]:

- Um substrato (vidro ou plástico) que permite a entrada da luz solar;
- O cátodo, que tem a função de recolher os portadores de carga positiva e ser o mais transparente possível, pois a luz solar deve atravessá-lo sem sofrer perdas significativas na intensidade luminosa, ou seja, evitar a perda

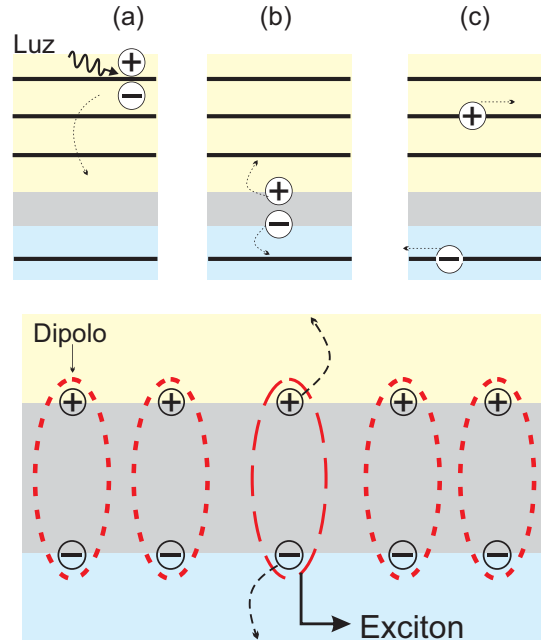


Figura 1.5: *Modelo de Arkhipov.* A cor cinza representa a interface doador-aceitador. A parte amarela representa a camada doadora e a azul a aceitadora. Em (a) ocorre a absorção do fóton, a geração do exciton e a sua difusão até a interface. Em (b) temos a presença do dipolo na interface e em (c) o elétron e o buraco livres para serem capturados pelos eletrodos. A figura abaixo das anteriores citadas, refere-se a uma ampliação de (b), mostrando os dipolos na interface que geram uma barreira de potencial que permite a dissociação do par partícula-buraco e os seus deslocamentos para os eletrodos. Adaptação: [35]

de fótons. O material mais utilizado para desempenhar essa atividade é o óxido de estanho-índio (ITO);

- O ânodo, que tem a função de recolher os portadores de carga negativa. O material mais utilizado nessa função é o alumínio (Al);
- A camada ativa formada pelo doador (responsável pela geração dos portadores de cargas) e pelo aceitador de elétrons.

Na presença desses componentes, o que se busca é a eficiência para a fotogeração dos excitons e a sua difusão até a interface para ocorrer a sua dissociação e captura pelos eletrodos. Devido à sua curta vida e baixa mobilidade, o comprimento de difusão de excitons em semicondutores orgânicos é limitada a cerca de 10 nm. Isto impõe uma condição importante para a gera-

ção eficiente de carga . Em qualquer parte da camada ativa, a distância até a interface doador-aceitador deve ser da ordem do comprimento de difusão do exciton.

Assim, uma arquitetura que aumenta a eficiência na difusão e dissociação é a estrutura de heterojunção, que é uma combinação de materiais doadores (polímeros) e aceptadores de elétrons (fulerenos). Para as heterojunções das células solares orgânicas, temos a configuração de heterojunções planas [36] e a heterojunção de volume ou blenda [37]. Uma heterojunção plana (Fig. 1.6 (a)) são duas diferentes camadas orgânicas depositadas uma sobre a outra. Geralmente, a deposição de uma camada sobre outra é feita pela evaporação do fulereno (C_{60} ou C_{70}) sobre a camada polimérica doadora. Já a heterojunção de volume é uma mistura de materiais orgânicos, como mostrado na figura 1.6 (b). Para essas duas formas de heterojunções, o princípio é utilizar dois materiais com diferentes valores de afinidade eletrônica e potencial de ionização como camada fotossensível, também chamada de camada ativa. Isso favorece a dissociação do éxciton: o elétron será aceito pelo material com maior eletroafinidade (aceitador) e o buraco pelo material com menor potencial de ionização (doador).

Para a heterojunção plana, a geração da fotocorrente é limitada pelo comprimento de difusão éxciton, que é em torno de 10 – 20 nm, o qual é dependente do material (por exemplo, ftalocianinas da ordem de 1 – 12 nm [38]). Apenas os excitons que são capazes de atingir a interface de separação poderão contribuir para a fotocorrente. Assim, a heterojunção plana é dependente da espessura da camada absorvente.

Em se tratando da heterojunção de volume, na qual ocorre a mistura de materiais com valores adequados de eletroafinidade, as interfaces doadoras/aceitadoras, onde ocorrem as dissociações dos excitons, são distribuídas em todo o volume da camada ativa (interface) (figura 1.6 (b)). A ideia é criar uma rede interpenetrante entre os materiais que facilita a dissociação dos excitons. Geralmente a separação da face entre eles tem que ser da ordem do comprimento de difusão dos excitons, para facilitar a dissociação em forma de cargas livres. Desta maneira, a dissociação das cargas é facilitada pelo aumento interfacial das regiões doadoras/aceitadoras, nas quais a maioria dos excitons podem alcançar. Nesse tipo de heterojunções são utilizados aceita-

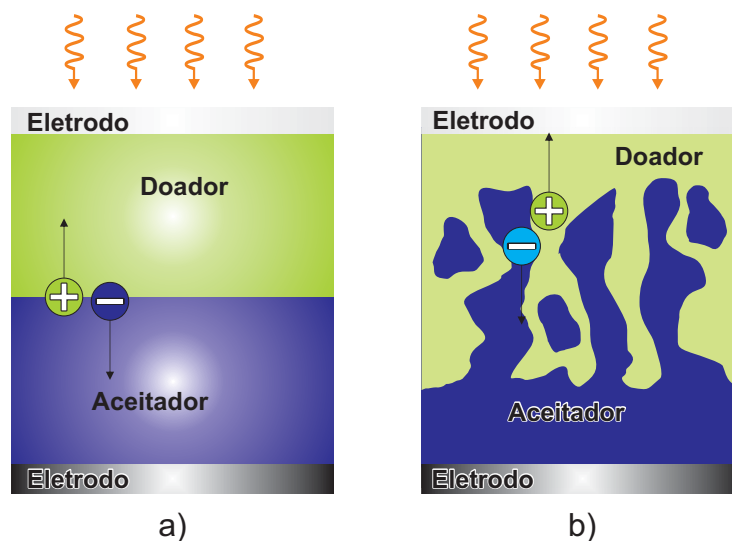


Figura 1.6: Esquema de um dispositivo bicamada com transferência de elétrons, por exemplo, de um polímero semiconductor (doador) para a molécula C_{60} (aceitador), que ocorre na interface. Em (a) heterojunção plana e em (b) heterojunção de volume.

dores (fulerenos) solúveis em um solvente, por adição de um grupo químico à molécula C_{60} ou C_{70} .

1.2.7 Princípio do funcionamento do dispositivo bicamada

O dispositivo bicamada apresenta diversos processos físicos para a formação e dissociação dos excitons. O primeiro passo é a absorção da luz. Quando a camada ativa é iluminada com fótons com energia igual que a energia do seu gap, promoverá o elétron, localizado no HOMO do semiconductor, para o LUMO, deixando o buraco para trás, ocorrendo assim a formação do par elétron-buraco (exciton). O exciton formado, irá se difundir através do material semiconductor até encontrar a interface doador-aceitador. Caso o exciton não alcance a interface, o elétron e o buraco se recombinam e a energia absorvida é dissipada sem gerar fotocorrente. Se o exciton atinge a interface doador-aceitador e o LUMO do aceitador é mais estável (menor energia) que o LUMO do doador (numa escala negativa), o elétron excitado relaxa para

o LUMO do aceitador e neste caminho separa-se do buraco [39], ou seja, o elétron irá se transferir para o material com a maior afinidade eletrônica e o buraco permanecerá no material com o potencial de ionização inferior.

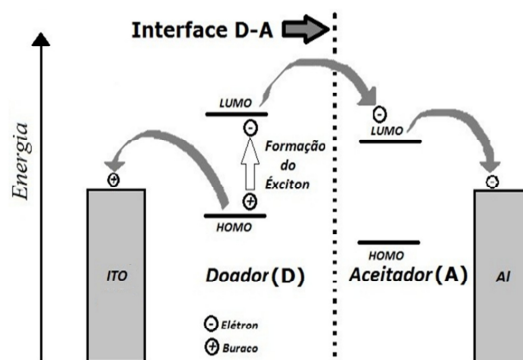


Figura 1.7: Esquema de um dispositivo bicamada. Dissociação do exciton na interface doador-aceitador. O elétron vai para a camada aceitadora enquanto o buraco fica na camada doadora. Adaptação: [39].

Um fato importante a ser observado é que os níveis de energia do orbital molecular desocupado (LUMO) do doador, deve ser acima do nível LUMO do aceitador para se ter uma transferência de carga eficiente. Também, a exata diferença de energia entre o LUMO do doador e aceitador dependerá da energia de ligação do exciton. Este valor ainda é debatido na comunidade científica, mas em geral, é aceito um valor de aproximadamente 0,3 eV [40].

Como último processo, temos a coleta das cargas livres pelos eletrodos.

Para compor a camada ativa do doador-aceitador, diversos materiais são testados. Hoje o material doador mais utilizado e estudado em células solares orgânicas é o P3HT [41, 42] e o poli[2-metóxi,5-(2-etil-hexiloxi)-p-fenileno vinileno] (MEH-PPV) [33, 43]. Para os materiais aceitadores, um dos materiais mais utilizados na eletrônica orgânica é o fulereno C_{60} [44, 45].

O primeiro trabalho relatando as propriedades elétricas de um dispositivo bicamada utilizando C_{60} foi realizado por Sariciftci [44], mostrando uma fotocorrente vinte vezes maior que para o caso do dispositivo monocamada, utilizando o mesmo material doador.

1.3 Motivações e objetivos

Como mostrado acima, as pesquisas voltadas para as novas formas de obter energia elétrica tendo como base a sustentabilidade, a economia e a eficiência, bem como buscar aprimorar as formas de obtenção de energia já existentes, nos motivou a desenvolver este trabalho. Aqui apresentamos possíveis combinações de materiais candidatos a dispositivos fotovoltaicos com maior eficiência aos já apresentados até então. Assim, o nosso objetivo é, através da simulação computacional, estudar as propriedades eletrônicas desses sistemas para analisar a sua viabilidade como camada fotoativa e comparar com outros materiais que são apresentadas pela literatura. O nosso trabalho tem como base alguns materiais orgânicos, como o C_{60} , C_{70} , nanofitas de carbono e o P3HT.

Com isso, para apresentarmos essa pesquisa, dispomos a seguinte sequência dos capítulos:

- Capítulo 2 - Apresentamos os principais tópicos que contribuirão para o entendimento dos resultados encontrados nesta pesquisa. Mostraremos as propriedades físicas e químicas dos materiais orgânicos, que serão o foco da nossa investigação, como a molécula do C_{60} , C_{70} , nanofitas de grafeno e o polímero P3HT;
 - Capítulo 3 - Uma breve revisão da teoria dos métodos computacionais (TDF e CDA) que utilizamos para fazer as simulações;
 - Capítulo 4 - Resultados e discussões das interações entre fulerenos (C_{60} e C_{70}) com o polímero P3HT.
 - Capítulo 5 - Resultados e discussões da interação entre nanofitas passivadas com átomos de hidrogênios e fulerenos (C_{60} e C_{70});
 - Capítulo 6 - Resultados e discussões da interação entre nanofitas oxidadas nas bordas com o grupo químico -OH e os fulerenos (C_{60} e C_{70});
 - Conclusões - Parecer final dos resultados obtidos.
-

Capítulo 2

Tópicos importantes para o trabalho

Os compostos orgânicos têm sido estudados a fim de que seja avaliada a possibilidade de serem empregados como componentes ativos presente em dispositivos fotovoltaicos. Como a nossa pesquisa recai sobre compostos orgânicos e o polímeros P3HT, faremos um breve estudo das moléculas orgânicas (C_{60} e C_{70}), da rede de grafeno e o P3HT que são analisados neste trabalho. Como ponto de partida, revisaremos o átomo de carbono, unidade fundamental dos compostos orgânicos.

2.1 O átomo de carbono

O átomo de carbono, com número atômico igual a 6, tem a configuração eletrônica dado por $1s^2, 2s^2, 2p^2$. Os dois elétrons do orbital $1s$ estão fortemente ligados ao núcleo e não fazem parte das ligações, sendo chamados de “elétrons de caroço”. Os demais elétrons pertencentes aos orbitais $2s$ e $2p$ participam das ligações e são denominados elétrons de valência.

Os orbitais s e p da camada de valência podem se superpor e formar orbitais híbridos, como ilustra a figura 2.1(a)) [46]. Entre as formas de hibridização que podem ocorrer nos átomos de carbono (sp^3 , sp^2 ou sp), a hibridização do tipo sp^2 é a mais relevante em nosso estudos. Isso se deve

ao fato de estarem presentes nos fullerenos, nas redes de carbono e nos polímeros conjugados. O polímeros conjugado é uma cadeia onde uma unidade fundamental é repetida, chamada mero, e tem como característica fundamental, a alternância de ligações simples e duplas entre átomos consecutivos de carbono ao longo da cadeia. A hibridização do tipo sp^2 ocorre quando dois orbitais p (p_x e p_y) da camada de valência se combinam com o orbital s dessa camada. Isso formará três orbitais híbridos sp^2 . Ao se aproximarem de outro carbono hibridizado, os átomos realizam ligações do tipo sigma (σ), com ângulo de 120° entre si. Os orbitais não hibridizados (p_z) posicionam-se perpendicularmente ao plano dos orbitais hibridizados e são os responsáveis pela ligação do tipo π (figura 2.1(b)).

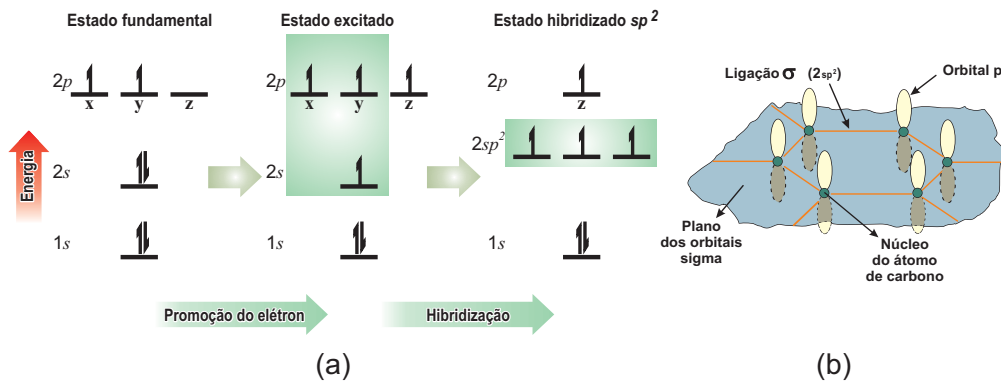


Figura 2.1: *Hibridização do carbono na rede de grafeno. Adaptação Ref[46].*

Quando ocorrem essas ligações químicas, as funções de ondas desses orbitais se sobrepõem de forma construtiva ou destrutiva, dando origem a um orbital ligante ou antiligante [25]. O orbital ligante no seu estado fundamental é ocupado por dois elétrons, enquanto que o orbital antiligante permanece vazio. Para o caso de uma dupla ligação entre átomos de carbono, apresentamos o esquema na figura 2.2, que mostra a diferença de energia entre os orbitais ligantes e antiligantes (*), evidenciando a estabilidade da ligação σ sobre a ligação π .

A diferença de energia acima mostrada faz com que os processos eletrônicos relevantes ocorram entre os orbitais π e π^* enquanto que os orbitais σ e σ^* são os responsáveis pela estabilidade mecânica da rede.

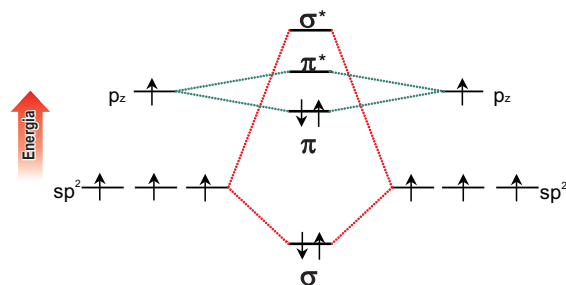


Figura 2.2: *Níveis de energia de um diagrama de orbital molecular em uma ligação dupla entre átomos de carbono.*

2.2 Fulerenos

Derivado de estudos astrofísicos e com ajuda da técnica de evaporação à laser, na década dos anos 80, Kroto e Smalley [47] estudaram novas nanoestruturas de carbono. No conjunto de aglomerados no estado gasoso com maior número de átomos que encontraram, predominou aquele que continha 60 átomos de carbono, o qual apresentou uma estrutura de jaula formada por 20 hexágonos e 12 pentágonos, constituindo os 60 vértices de um icosaedro regular truncado. Os pesquisadores denominaram essa estrutura de Fulereno, devido a sua similaridade com domo geodésico desenhado e construído por R. Buckminster Fuller [48].

De maneira genérica, designa-se como fulerenos a família de moléculas compostas unicamente por carbono, com estrutura de jaula fechada que apresenta somente faces hexagonais e pentagonais. Essa estrutura contém exatamente 12 pentágonos e um número arbitrário de hexágonos combinados de tal maneira que não tem faces pentagonais adjacentes entre si, para evitar uma grande curvatura local e excessiva tensão (regra do pentágono isolado) [49, 50]. O menor dos fulerenos que satisfaz tal regra é o C_{60} , com 60 átomos de carbono.

Os pesquisadores Krätschmer e Huffman [51], em 1990, ao sintetizarem o C_{60} pelo método de vaporização do grafite, perceberam que depois do C_{60} , o fulereno mais abundante de maior peso molecular era o C_{70} , com 70 átomos de carbono.

2.2.1 Fulereno - C_{60}

O C_{60} é uma forma molecular de carbono na qual, como citado anteriormente, os átomos se dispõem nos vértices dos hexágonos e pentágonos da estrutura molecular. Com 120 operações de simetria, a molécula do C_{60} apresenta a maior simetria do grupo dos fullerenos.

No fulereno, os hexágonos não apresentam a estrutura de anéis aromáticos, pois a presença dos pentágonos localiza as ligações duplas no hexágono (figura 2.3 (a)). Uma regra nesse tipo de estrutura é que os pentágonos são cercados por cinco hexágonos, de forma que a ligação $C = C$ aconteça apenas entre átomos de hexágonos adjacentes, reduzindo assim o stress da molécula e aumentando sua estabilidade (regra do pentágono isolado).

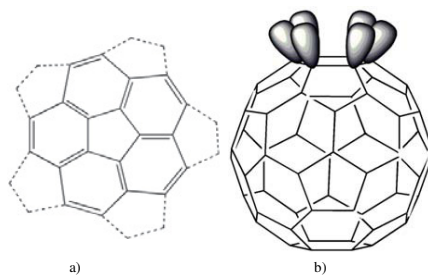


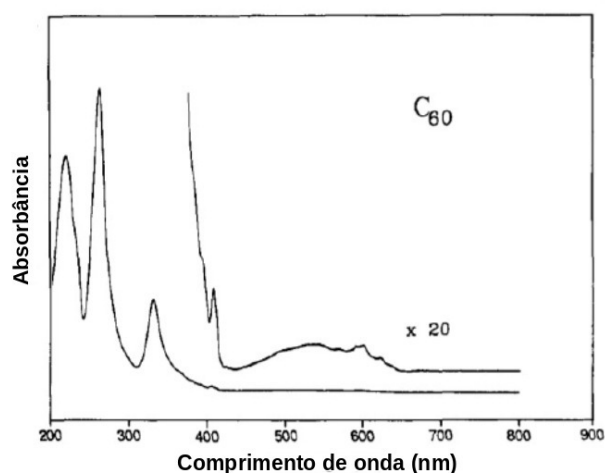
Figura 2.3: a) Porção planificada da molécula C_{60} com indicação das ligações simples e das ligações duplas. b) Representação esquemática da orientação espacial da parte exterior das orbitais p_z dos carbonos de uma face hexagonal [52].

As propriedades físicas desta forma alotrópica de carbono têm sido intensamente investigadas, porém muitas das propriedades do C_{60} estão relacionadas com sua elevada simetria. Entre as descobertas mais surpreendentes, sabe-se que a molécula de C_{60} , embora rica em elétrons, se comporta como uma espécie eletronegativa, pois o nível de energia LUMO triplamente degenerado, é capaz de aceitar reversivelmente de um até seis elétrons.

Devido a presença da esfericidade da molécula, as três ligações tipo σ não assumem uma hibridização puramente do tipo sp^2 , adicionando características de uma hibridização sp^3 a estes orbitais. Os orbitais p_z responsáveis pela ligação do tipo π , posicionam-se perpendicularmente aos hexágonos (figura

2.3 (b)). Um outro fato decorrente dessa esfericidade é o aumento da distância interatômica nas ligações simples e a diminuição da distância nas ligações duplas se comparadas com a folha de grafeno [53, 54]. Assim, enquanto que numa camada de grafite, em que a deslocalização é perfeita, todas as ligações têm aproximadamente o mesmo comprimento de 1,42 Å, no C_{60} as distâncias são da ordem de 1,46 Å para as ligações simples e 1,40 Å para as ligações duplas [55].

O espectro eletrônico de absorção do C_{60} é caracterizado por várias absorções fortes entre 190 e 410 nm, bem como por algumas transições proibidas na parte visível do espectro, entre 410 e 620 nm, sendo essas últimas responsáveis pela cor púrpura intensa do C_{60} em solução de tolueno, como mostra a figura 2.4 [56, 57].



a)



b)

Figura 2.4: Em (a) Espectro de absorção do C_{60} em hexano [58]; em (b) soluções em tolueno do C_{60} . Adaptação: Ref[57]

Uma vez que a molécula de C_{60} possui baixa solubilidade em solventes usuais, sendo essencialmente insolúvel em solventes polares, faz-se necessário a modificação da superfície da esfera de carbonos para a obtenção de fulerenos funcionalizados.

De maneira geral, o fulereno tem uma espectro de absorção caracterizado por três intensas bandas em 220, 270 e 340 nm , visíveis na figura 2.4 (a) . A coloração roxa da solução de C_{60} figura 2.4 (b) [57] resulta de um conjunto de transições mais fracas na região de 400 e 600 nm.

2.3 Fulereno - C_{70}

A inserção de dez átomos no fulereno C_{60} faz com que o fulereno C_{70} apresente 12 pentágonos e 25 hexágonos, contando com oito ligações distintas, mostradas na (figura 2.5). O maior comprimento de ligação é de aproximadamente 1,47 Å, tendendo a permanecer nas bordas pentagonais. Já a de menor ligação apresenta valor aproximado de 1,38 Å, localizados entre os hexágonos anexos.

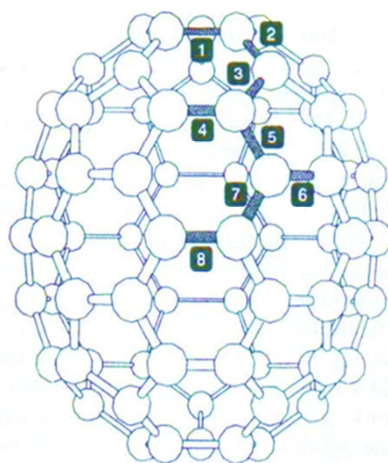


Figura 2.5: A molécula do C_{70} e as suas oito ligações diferentes.

O C_{70} pode ser construído cortando uma molécula de C_{60} ao meio e adicionando um anel de cinco hexágonos ao redor do equador. A elongação do icosaedro que forma o C_{60} para gerar o C_{70} resulta na diminuição da sua simetria.

O espectro de absorção do C_{70} exibe picos de absorções bem definidos para comprimentos de ondas de 214, 236, 331, 360, 368 e 468 nm (figura 2.6

(a)). Os menores comprimentos de absorções estão para comprimentos de ondas acima de 625 nm, o que lhe confere uma cor entre o vermelho e o vinho (figura 2.6 (b)) . Com a diminuição da simetria em relação ao C_{60} , decresce também a degenerescência que conduz a um aumento de estados eletrônicos [59].

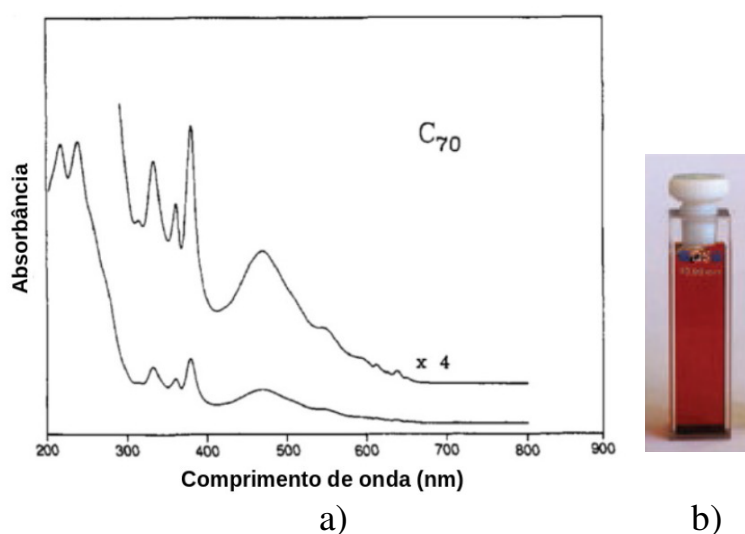


Figura 2.6: a) *Espectro de absorção do C_{70} em hexano [58]; (b) soluções em tolueno do C_{70} . Adaptação - Ref[57]*

2.4 Nanofitas de grafeno.

O grafeno é uma monocamada bidimensional constituída por átomos de carbono que se agrupam, formando uma rede do tipo hexagonal. Não é uma rede de Bravais, mas sim a sobreposição de duas redes triangulares, onde cada rede é representada, na figura 2.7 (a), por cores amarelas e azuis [23, 60, 61]. Também é importante lembrar que o grafeno possui a banda de valência e de condução que se tocam onde exatamente se encontra o nível de Fermi do material. Por esse motivo, o grafeno é um semicondutor de gap nulo [62]. Uma das formas de abrir o gap de energia do grafeno é alterar a estrutura da rede através de cortes, produzindo as nanofitas de grafeno [63].

Em comparação com o grafeno, as nanofitas mostram características distintas em sua estrutura eletrônica e propriedades ópticas, tais como a abertura e o controle do seu gap, o torna um atrativo material nanoeletrônico à base de carbono. Sendo assim, é de interesse investigarmos se, através da análise das suas propriedades eletrônicas, uma nanofita de carbono pode ser um constituinte dos dispositivos solares.

A nanofita de grafeno (*GNRs*) ou nanofita de carbono (*CNRs*) são longas tiras de uma única camada de grafeno com largura finita. Assim, as nanofitas de grafeno permitem que o gap de energia seja aberto, uma vez que ocorrerá o confinamento de elétrons em suas bordas.

Quando cortamos uma folha de grafeno, privilegiando uma determinada direção, podemos obter bordas bem definidas. De acordo com o seu maior comprimento, podemos chamá-las de *ziguezaque* (figura 2.7 (b)) ou *armchair* (figura 2.7 (c)). Contudo, também é possível ter fitas mais complexas, através da combinação dos dois tipos de recortes (figura 2.7 (d)) [64].

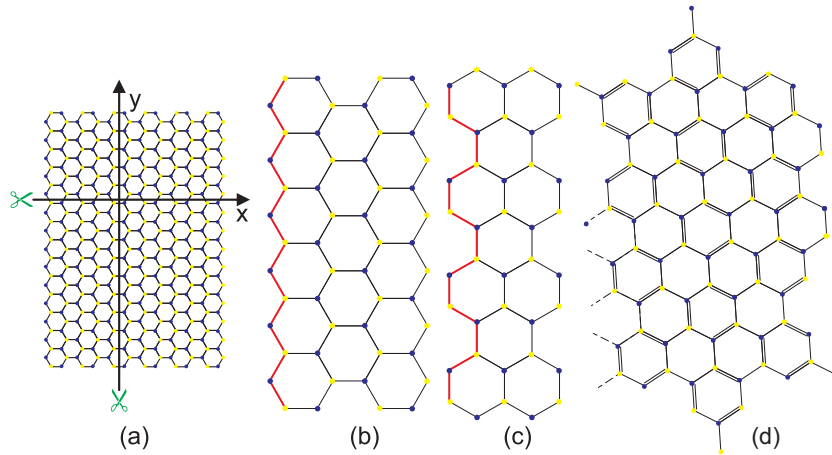


Figura 2.7: (a) Rede de grafeno. Em (b) borda ziguezaque, em (c) borda armchair e em (d) bordas mistas.

Ao analisar a nanofita após o recorte, é possível ver que, quando a borda é do tipo *ziguezaque* (figura 2.7 (b)) as bordas opostas não possuem átomos equivalentes, ou seja, os átomos das bordas opostas pertencem a subredes diferentes. Porém, para as nanofitas do tipo *armchair* (figura 2.7 (c)) apresentam a equivalência dos átomos, ou seja, pertencem à mesma subrede. Essa

diferença na estrutura das nanofitas sugere uma possível diferença em suas propriedades eletrônicas.

Outro ponto importante a ser observado é que durante a formação das nanofita, ocorrem quebras de ligações químicas em carbonos das bordas. Independente do tipo de borda à ser formada, teremos sempre a ruptura de uma ligação do tipo σ . Já a quebra da ligação do tipo π ocorrerá apenas na formação da borda do tipo *ziguezague*. Para saturarmos algumas das ligações, podemos passivá-las com um átomo de hidrogênio para cada átomo de carbono da borda. Assim, completamos as ligações σ enquanto que os elétrons dos orbitais p_z , responsáveis pelas ligações do tipo π , ainda continuam desemparelhados. Isso leva à consequências que serão vistas adiante.

2.4.1 Nanofitas tipo Ziguezague

As ligações dos orbitais π , ainda abertas nas bordas desse tipo de fita, ocasionam a formação de estados localizados nessa região, ou seja, as funções de onda dos orbitais de fronteira estão ali localizadas. Para ilustrarmos, simulamos através do método TFD(B3LYP - 3 - 21G)¹, uma nanofita tipo ziguezague, mostrada na figura 2.8.

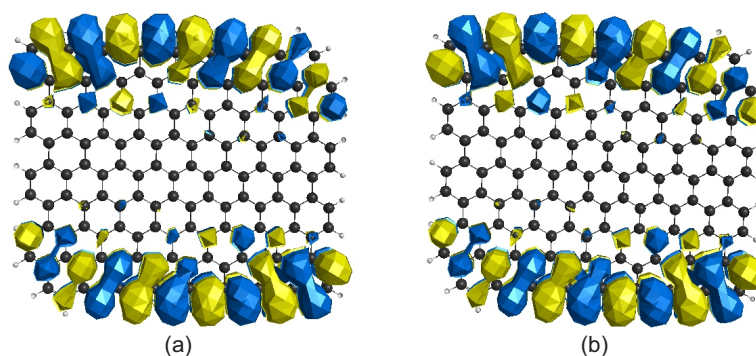


Figura 2.8: *Estados π localizados nas bordas da nanofita ziguezague. Em (a) temos o HOMO e em (b) LUMO. Figuras geradas com isovalor de 0,001.*

As propriedades eletrônicas de uma fita com borda do tipo *ziguezague* estão intimamente relacionado com os elétrons do orbital p_z que se alinham magneticamente. As nanofitas de grafeno do tipo *ziguezague* são sistemas

¹O método e o significado das siglas serão vistas com detalhes no Capítulo 3

que possuem carácter semiconductor para o estado antiferromagnético (AF) e metálico para o estado ferromagnético (FM) de suas bordas. Assim sendo, pode-se afirmar que qualquer efeito relacionado à perturbação da borda influencia as propriedades eletrônicas das nanotiras.

Na configuração AF, os átomos de carbono de cada borda possuem seus spins alinhados na mesma direção tal que se oponha à direção da borda contrária, o que causa uma magnetização total nula para o sistema. Porém, na configuração FM os átomos das duas bordas alinham seus spins na mesma direção, fazendo com que o sistema nessa configuração possua uma magnetização total não nula [65, 66].

2.4.2 Nanofitas tipo *armchair*

Ao contrário das nanofitas zigzag, as nanofitas *armchair* não apresentam a polarização de spins. As funções de onda das bandas de valência e de condução mais próximas do nível de Fermi distribuem-se ao longo da largura das nanofitas. Esse tipo de fita apresenta um carácter sempre semiconductor [67], em que através do cálculo do nível de energia dos orbitais ocupados e desocupados temos a sua localização ao longo da largura da fita, ou seja, os estados eletrônicos de fronteira estão confinados nos átomos que compõem a borda zigzag. Para uma melhor visualização, simulamos através do método DFT(B3LYP - 3 - 21G)² uma nanofita tipo *armchair*, presente na figura 2.9. O seu gap de energia varia com o inverso da largura da fita [68, 69].

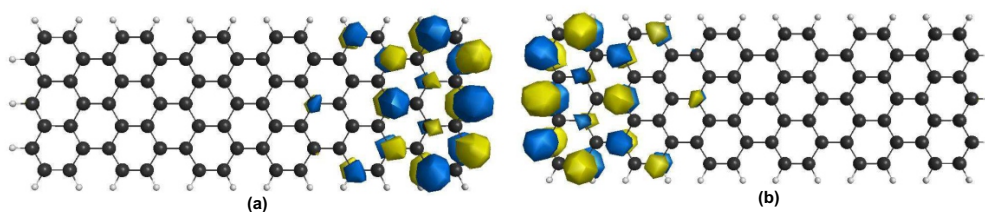


Figura 2.9: Nanofitas não metálicas. Distribuição dos orbitais HOMO em (a) e LUMO em (b). Figuras geradas com isovalor de 0,001.

²O método e o significado das siglas serão vistas com detalhes no Capítulo 3

2.5 Polímero

O polímero é uma macromolécula composta por muitas unidades repetidas denominadas meros (figura 2.10(a)) [70]. Os meros, ao se juntarem, formam longas cadeias e são compostos basicamente por átomos de carbono e hidrogênio. Por isso, em geral, os polímeros são classificados como materiais orgânicos. Os polímeros conjugados são aqueles que têm alternância das ligações duplas e simples na cadeia principal. Estes são, geralmente, denominados semicondutores orgânicos com um grande potencial de aplicação tecnológico. O desenvolvimento dos polímeros conjugados pode representar um importante avanço da tecnologia moderna. A razão dos polímeros terem se tornado tão relevantes advém da maleabilidade de suas propriedades ópticas, elétricas e mecânicas. Uma simples modificação estrutural transforma o polímero num material com propriedades diferentes, tornando-o útil para uma ampla faixa de aplicações.

2.5.1 Polímero P3HT - poly(3-hexylthiophene)

Nos polímeros da família dos politiofenos temos o tiofenos polimerizados onde o monômero é um heterociclo formado por carbonos e enxofre. Como pode ser visto na figura 2.10(b), as ligações entre os carbonos adjacentes da cadeia apresentam alternância das ligações duplas e simples e por esse motivo são chamados de polímeros conjugados.

Vale recordar que nesse polímero ocorre também a hibridização do tipo sp^2 dos átomos ao longo da cadeia principal. Neste caso, há a formação de três orbitais híbridos sp^2 e um orbitais p_z (figura 2.10(c)). Os elétrons π formam ligações fracas e delocalizadas, se estendendo por toda a cadeia polimérica. Esta configuração das ligações eletrônicas é responsável pela alternância das ligações simples (σ) e duplas (σ e π) que caracterizam o polímero conjugado.

A diferença de energia entre os valores da banda de valência e a banda de condução fornece o valor de energia da banda proibida do material. Assim, a região inacessível aos elétrons (bandgap), tem valores que variam aproximadamente entre 1,5 a 3,5 eV para os polímeros em geral. Especificamente para o polímero P3HT, o gap determinado, experimentalmente, é de aproximadamente 1,9 eV [71].

O polímero *P3HT* é um dos polímeros condutores mais utilizados em células solares, já que é considerado um eficiente transportador de buraco por apresentar elevada mobilidade de cargas positivas [72, 73, 74].

Como o polímero politiofeno é insolúvel, então para resolver o problema da sua solubilidade durante a construção dos filmes, há um acréscimo de C_6H_{13} em cada mero, como mostrado na figura 2.10(d). Esses grupos alifáticos ao serem acrescentados, são colocados em carbonos opostos ao heteroátomo de enxofre (S).

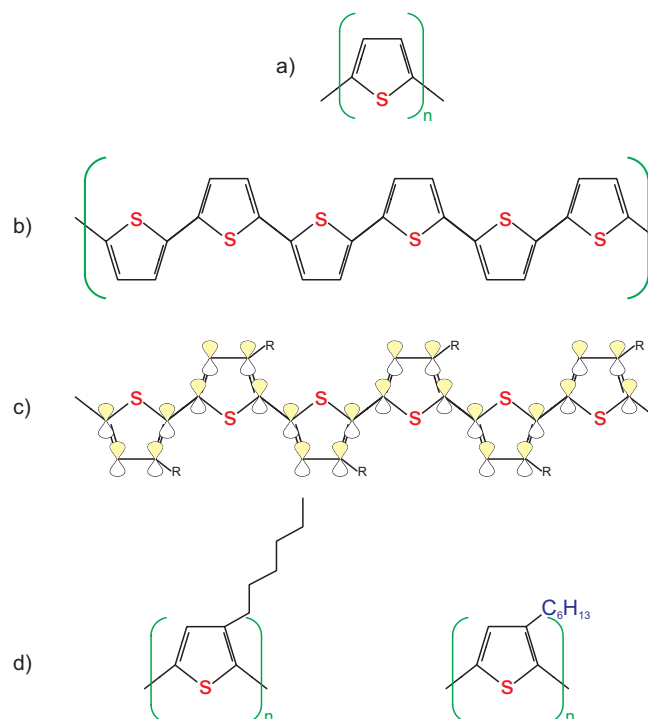


Figura 2.10: Em (a) monômero do tiofeno. Politiofeno com duplas alternadas em carbonos adjacentes em (b), em (c) os orbitais remanescentes P_z e em (d) P3HT. Adaptação: [75]

Capítulo 3

Método Computacional

Nas últimas décadas, os recursos computacionais passaram a ser uma ferramenta versátil para a investigação de problemas de muitos corpos. Entre muitos métodos diferentes, a teoria do funcional da densidade (TFD) destaca-se como um método importante para o estudo da estrutura eletrônica de sólidos e moléculas. Neste capítulo, serão esboçados os fundamentos desta teoria, que utilizamos como base dos nossos estudos bem como também o método da Análise da decomposição da carga (CDA). Para o método TFD, utilizamos como base de pesquisa, as referências [76, 77, 78, 79, 80].

3.1 A equação de Schrödinger

O objetivo dos métodos computacionais é obter a solução da equação de Schrödinger para a determinação das propriedades de sistemas atômicos e moleculares. Sendo assim, como buscamos resolver sistemas de muitos corpos, cuja dinâmica é determinada pela equação de Schrödinger, escreveremos então, a equação de Schrödinger, independente do tempo, na forma:

$$\mathcal{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}). \quad (3.1)$$

Para um sistema de muitos corpos, o Hamiltoniano, independente do tempo, na Eq. 3.1 será escrito (em unidades atômicas¹) como:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & -\sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{I=1}^M \frac{\nabla_I^2}{2M_I} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \\ & + \sum_{I=1}^M \sum_{J>I} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}, \end{aligned} \quad (3.2)$$

onde \vec{r}_i marca a posição do i -ésimo elétron; \vec{R}_I é a posição do i -ésimo núcleo; Z_I é o número atômico do núcleo I . m é a massa do i -ésimo elétron e M_I é a massa do i -ésimo núcleo. N é o número de elétrons e M é o número de átomos. Cada termo da equação, escrita na forma de operador, é definida como:

- energia cinética do elétron:

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2; \quad (3.3)$$

- energia cinética do núcleo:

$$\hat{E}_M = \sum_{I=1}^M \frac{\nabla_I^2}{2M_I}; \quad (3.4)$$

- a energia de interação elétron-elétron:

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}; \quad (3.5)$$

- a atração eletrostática do elétron-núcleo:

$$\hat{V}_{en} = -\sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}; \quad (3.6)$$

¹Em unidades atômicas é usado: $e = m_e = \hbar = 4\pi\epsilon_0 = 1$. Neste sistema de unidades a unidade de comprimento é o raio de Bohr $a_0 = 0,52918 \times 10^{-10}$ m; a unidade de energia é o hartree, tal que $1\text{hartree} = 27,211$ eV.

- a de interação núcleo-núcleo:

$$\hat{V}_{nn} = \sum_{I=1}^M \sum_{J>I} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}. \quad (3.7)$$

O Hamiltoniano (Eq. 3.2) apresentado, considera todos os termos de interações, incluindo a interação elétron-elétron e núcleo-núcleo. Porém, levando em consideração que os elétrons possuem massa muito menor que os núcleos e se adaptam quase que instantaneamente a qualquer disposição nuclear, ou melhor, para qualquer movimento dos núcleos, há uma reação quase que instantânea de rearranjo por parte dos elétrons, podemos ter os núcleos em posições fixas, com os elétrons se movendo em um campo de núcleos estáticos. Esta é a chamada aproximação de Born-Oppenheimer, também conhecida como aproximação adiabática, que simplifica o problema de muitos corpos ao de elétrons dinâmicos em alguma configuração congelada dos núcleos.

Com essas considerações, o termo do hamiltoniano que corresponde à energia cinética nuclear (Eq. 3.4), pode ser desprezado e o termo do hamiltoniano que corresponde à energia potencial nuclear (Eq. 3.7), será considerada constante.

Tomando as simplificações, o Hamiltoniano para N elétrons será dada apenas por:

$$\mathcal{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}. \quad (3.8)$$

Podemos reescrever o Hamiltoniano (Eq.3.8) de forma simplificada, levando em consideração apenas as definições acima apresentadas:

$$\mathcal{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} \quad (3.9)$$

Embora a aproximação de Born-Oppenheimer simplifique o Hamiltoniano ao considerar as coordenadas nucleares \vec{R} fixas, ainda há o problema de separar as coordenadas do termo de interação entre os elétrons, vista na Eq. (3.5). Dessa maneira, para resolver a Eq. (3.8), ainda é necessário recorrer

a outras aproximações.

3.2 O método variacional

Da Eq.(3.1) sabemos que $\Psi(\vec{r})$ é a função de onda que representa um estado quântico estacionário do sistema e E é a energia desse estado.

Considerando um sistema cujo operador Hamiltoniano, independente do tempo, tenha o seu autovalor como a energia mais baixa do sistema, dado por E_0 , ou seja,

$$\frac{\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = E_0, \quad (3.10)$$

então, qualquer outra função de onda arbitrária (ψ), que também seja normalizada e atenda as condições de contorno do sistema, terá seu autovalor sempre maior ou igual à energia mais baixa do sistema (E_0),

$$E = \frac{\langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0. \quad (3.11)$$

Podemos escrever a expressão para calcular a energia de um sistema em termos dos orbitais atômicos ϕ_i (são as funções de base e serão vistas na seção 3.5) e dos coeficientes c_i :

$$\psi_i = c_i \phi_i \quad (3.12)$$

Para cada ψ_i , calculamos uma função tentativa E_i , sendo cada uma delas um limite superior para a energia E_0 , onde a menor valor de E_i , será a mais próxima de E_0 .

3.3 O método TFD

Da Mecânica Quântica (não relativística) sabemos que as informações possíveis sobre um determinado sistema podem ser obtidas através da sua função de onda (Ψ). Caso o sistema tenha N elétrons, teremos como solução uma função de $3N$ variáveis (N é o número de elétrons e cada elétron

tem 3 variáveis espaciais) o que tornam as soluções analíticas cada vez mais complexas à medida que N aumenta.

A alternativa para contornar esse problema é proposto pela teoria do funcional densidade. Segundo essa teoria, a densidade eletrônica ($\rho(\vec{r})$) é que conterá toda a informação que pode ser obtida da função de onda de N elétrons. Com isso, temos uma importante vantagem nas soluções aproximadas dos sistemas de muitos corpos uma vez que através da TFD temos uma redução da dimensionalidade do sistema. Independentemente de quantos elétrons tenha o sistema, a densidade eletrônica terá sempre três dimensões. Este fato permite que a TFD seja facilmente aplicada a sistemas com muitos átomos e, também justifica o seu amplo uso no cálculo de estruturas eletrônicas. Essas vantagens nos levaram a usar o método TFD, onde através do uso do código de programa GAMESS [81], fizemos as análises das estruturas eletrônicas dos sistemas aqui investigados.

É oportuno ressaltar que nas derivações das equações do funcional da densidade, nenhum parâmetro precisa ser ajustado ou determinado empiricamente, então, sob este aspecto, a TFD pode ser considerada como uma teoria de natureza *ab initio*.

3.3.1 O formalismo do método TFD

O método TFD está baseado em dois teoremas fundamentais que mostram que, a partir da densidade eletrônica do sistema no estado fundamental é possível obter a energia do estado fundamental.

- Primeiro teorema de Hohenberg-Kohn [82]

De acordo com este teorema, a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons é determinada de maneira unívoca, a menos de uma constante aditiva, a partir do potencial externo.

Antes de provarmos o teorema, vamos esclarecer que na TFD o potencial externo será definido por:

$$v(\vec{r}_i) = - \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}, \quad (3.13)$$

que é o potencial que atua sobre o elétron i e é produzido por cargas externas

do sistema de elétrons.

Para provarmos o teorema de Hohenberg-Kohn, consideraremos dois potenciais externos v_{ext} e v'_{ext} que diferem entre si apenas por uma constante, mas que ambos dão origem ao mesmo densidade de elétrons $\rho(\vec{r})$ associado ao correspondente estado fundamental não degenerado. Esses dois potenciais externos fazem parte de dois Hamiltonianos que diferem entre si devido ao potencial externo, $\mathcal{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + v_{ext}$ e $\mathcal{H}' = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + v'_{ext}$. Obviamente, \mathcal{H} e \mathcal{H}' pertencem a duas diferentes funções de ondas no estado fundamental Ψ e Ψ' com suas respectivas E_0 e E_0' , sendo $E_0 \neq E_0'$.

O valor de maior interesse é a energia do estado fundamental E_0 . De acordo com o teorema variacional, E_0 pode ser obtido pela seguinte minimização: $E_0 = \min_{\Psi} \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle$.

Para um sistema eletrônico de N elétrons, podemos definir a densidade eletrônica como:

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\sigma_1 d\vec{x}_2 \dots \vec{x}_N, \quad (3.14)$$

onde $\{\vec{x}_i\}$ representa as coordenadas espaciais e de spin. $\rho(\vec{r})$ determina a probabilidade de encontrar qualquer um dos N elétrons na posição \vec{r} independente da posição dos outros $N-1$ elétrons. Assim, a função $\rho(\vec{r})$, que é uma função não negativa e de três variáveis (x , y e z), ao ser integrada, fornecerá o número total de elétrons N :

$$N = \int \rho(\vec{r}) d^3 \vec{r}. \quad (3.15)$$

Com isso, dado um problema de N elétrons, a função de onda dependerá somente do potencial externo e se o potencial externo for determinado pela densidade, então ela é quem determinará a função de onda. Como todas as propriedades dependem da função de onda, então elas dependem da densidade eletrônica. Como supomos que mesma densidade estará associada a dois potenciais diferentes v_{ext} e v'_{ext} , o que levou a diferentes funções de ondas Ψ e Ψ' , podemos fazer Ψ' como uma função tentativa para \mathcal{H} . Em virtude do princípio variacional podemos escrever:

$$E_0 < \langle \Psi' | \mathcal{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \mathcal{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \mathcal{H} - \mathcal{H}' | \Psi' \rangle, \quad (3.16)$$

ou, porque os dois operadores Hamiltonianos diferem entre si somente pelo potencial externo

$$E_0 < E'_0 + \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + v_{ext} - \hat{T} - \hat{V}_{ee} - v'_{ext} | \Psi' \rangle, \quad (3.17)$$

então podemos ter:

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(\vec{r}) \{v_{ext} - v'_{ext}\} d\vec{r}. \quad (3.18)$$

Similarmente, usando o princípio variacional para o Hamiltoniano \mathcal{H}' que, fazendo agora a função tentativa Ψ , podemos ter:

$$E'_0 < \langle \Psi | \mathcal{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \mathcal{H}' - \mathcal{H} | \Psi \rangle, \quad (3.19)$$

que também pode ser escrita como:

$$E'_0 < E_0 + \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + v'_{ext} - \hat{T} - \hat{V}_{ee} - v_{ext} | \Psi \rangle, \quad (3.20)$$

ou então como:

$$E'_0 < E_0 - \int \rho(\vec{r}) \{v_{ext} - v'_{ext}\} d\vec{r}. \quad (3.21)$$

Adicionando a Eq. 3.18 com a Eq. 3.21 temos $E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0$, o que é contraditório. Assim, isso garante que a densidade eletrônica do estado fundamental determina unicamente o potencial sentido pelos elétrons. Por sua vez, se o potencial externa está determinado, então a Hamiltoniana também estará. Ou seja, ela também será um funcional da densidade. Também se, conhecida a Hamiltoniana, a função de onda pode ser obtida e com ela o valor esperado de qualquer grandeza física do sistema descrito por essa Hamiltoniana. Consequentemente, eles são também funcionais da densidade.

Como a energia do estado fundamental é um funcional da densidade de elétrons no estado fundamental, podemos escrever os seus componentes individuais (revertemos para o subscrito *en* para especificar o tipo de potencial externo presente):

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] + v_{en}[\rho_0]. \quad (3.22)$$

Visto anteriormente que $\hat{V}_{en} = \sum_i^n v(\vec{r}_i)$, temos então:

$$\hat{V}_{en} = \left\langle \Psi_0 \left| \sum_i^n v(\vec{r}_i) \right| \Psi_0 \right\rangle = \int \rho_0(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (3.23)$$

sendo $v(\vec{r})$ a energia potencial de atração entre o núcleo e um elétron localizado no ponto (\vec{r}) , e assim podemos reescrever Eq. 3.22 como:

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) v_{en} d\vec{r} + F_{HK}[\rho_0], \quad (3.24)$$

sendo

$$F_{HK}[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0]. \quad (3.25)$$

Através da Eq. 3.25 é possível ver que $F_{HK}[\rho]$ depende somente da densidade $\rho(\vec{r})$ e independente de qualquer potencial externo v_{en} . Assim $F_{HK}[\rho]$ é um funcional universal de $\rho(\vec{r})$.

- Segundo Teorema de Hohenberg-Kohn

De acordo com o segundo teorema, temos que a energia do estado fundamental corresponde ao mínimo do funcional de energia $E[\rho_0]$, obtido a partir da densidade exata do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$. Qualquer densidade diferente $\rho'(\vec{r}) \neq \rho_0(\vec{r})$ levará a uma energia $E[\rho']$ maior do que a energia do estado fundamental, $E[\rho'] > E_0[\rho_0]$.

Se $F_{HK}[\rho]$ fosse conhecido e um simples funcional de $\rho(\vec{r})$, o problema para se determinar a energia do estado fundamental e a densidade em um determinado potencial externo seria bastante fácil, uma vez que exige apenas a minimização de um funcional da densidade tridimensional. No entanto não é, e a maior parte das complexidades dos problemas de muitos elétrons estão associados à determinação da funcional universal $F_{HK}[\rho]$.

3.3.2 O método de Kohn-Sham

Uma vez que o teorema de Hohenberg-Kohn não nos diz como calcular E_0 a partir de ρ_0 , nem como encontrar ρ_0 sem primeiro descobrir a função de onda, Kohn e Sham desenvolveram um método [83] para encontrar ρ_0 e a

partir dele encontrar E_0 .

O método de Kohn-Sham baseia-se em um sistema fictício (subscrito com s) de N elétrons não interagentes sob a atuação do mesmo potencial externo $v_s(\vec{r})$ e mostra a densidade eletrônica do sistema de referência (ρ_s) igual a exata densidade eletrônica do estado fundamental (ρ_0) da molécula analisada ($\rho_s = \rho_0$). O Hamiltoniano do sistema de referência é dado por:

$$\hat{H}^S = \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\vec{r}) \right), \quad (3.26)$$

em que

$$\hat{h}^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\vec{r}), \quad (3.27)$$

sendo \hat{h}^{KS} o Hamiltoniano de Kohn-Sham de um elétron e $v_s(\vec{r})$ é o potencial externo.

Segundo as equações de Kohn-Sham, a energia cinética passa a ser a diferença entre a energia cinética do sistema não interagente e o da molécula, escrita como:

$$\Delta T[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho], \quad (3.28)$$

sendo ΔT chamado de funcional de correlação. O potencial de interação eletrostático será escrito como a diferença entre o potencial de interação do sistema de referência e o potencial de interação se os elétrons estiverem espalhados em uma distribuição contínua de carga com densidade eletrônica ρ , expressa por:

$$\Delta V_{ee}[\rho] = V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d(\vec{r})d(\vec{r}'), \quad (3.29)$$

Assim, ΔV_{ee} será o funcional de troca e o segundo termo da Eq. 3.29, a energia de Hartree (E_H).

A soma do funcional de troca com o de correlação será definida como a

energia de troca e correlação (E_{xc}):

$$E_{xc}[\rho] = \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}. \quad (3.30)$$

Com as definições presentes nas equações 3.29 e 3.30, podemos reescrever a Eq. 3.22:

$$E_0[\rho_0] = T_s[\rho_0] + E_H[\rho_0] + v_{en}[\rho_0] + E_{xc}[\rho_0], \quad (3.31)$$

ou ainda como:

$$E_0 = E_v[\rho] = \int \rho(r)v(r)d\vec{r} + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d(\vec{r})d(\vec{r}') + E_{xc}[\rho]. \quad (3.32)$$

Uma vez que o método TFD se baseia na densidade eletrônica para descrever os sistemas eletrônicos e que, de acordo com o segundo teorema de Hohenberg-Kohn, a densidade eletrônica real de um sistema no estado fundamental é a que minimiza o funcional da energia, então teremos que minimizar a energia (Eq. *eefnv*) em função da densidade, como segue abaixo:

$$\begin{aligned} \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} &= \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta v[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_H[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = 0, \\ &= \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \nu[\rho, \vec{r}] + V_H[\rho, \vec{r}] + V_{xc}[\rho, \vec{r}] = 0 \end{aligned} \quad (3.33)$$

em que $\nu[\rho, \vec{r}] = \delta v[\rho]/\delta \rho(\vec{r})$ é o potencial produzido pelo núcleo dos átomos do sistema, $V_H[\rho, \vec{r}] = \delta E_H[\rho]/\delta \rho(\vec{r})$ é o potencial de Hartree e $V_{xc}[\rho, \vec{r}] = \delta E_{xc}[\rho]/\delta \rho(\vec{r})$ é o potencial de troca e correlação.

Aplicando a mesma ideia para sistemas não interagentes, onde o termo de interação não existe, teremos:

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_s[\rho_s]}{\delta \rho_s(\vec{r})} &= \frac{\delta T_s[\rho_s]}{\delta \rho_s(\vec{r})} + \frac{\delta v_s[\rho]}{\delta \rho_s(\vec{r})} + \frac{\delta E_H[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = 0, \\ &= \frac{\delta T_s[\rho_s]}{\delta \rho_s(\vec{r})} + \nu_s[\rho_s, \vec{r}] = 0, \end{aligned} \quad (3.34)$$

onde $\delta v_s[\rho]/\delta \rho_s(\vec{r}) = \nu_s[\rho_s, \vec{r}]$ é o potencial arbitrário, escolhido de maneira conveniente de forma a reproduzir, no esquema de Kohn-Sham, o sistema interagente.

Comparando a Eq.3.33 com a Eq.3.34, uma vez que a densidade eletrônica é a mesma para os dois sistemas ($\rho_s(\vec{r}) = \rho(\vec{r})$), temos que:

$$\begin{aligned} \nu_s[\rho_s](\vec{r}) &= \nu(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \\ &= \nu(\vec{r}) + \frac{\int \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}), \end{aligned} \quad (3.35)$$

sendo $\nu_s[\rho_s](\vec{r})$ chamado de potencial efetivo e, por motivos de notação simplificada, usaremos simplesmente V_{ef} . $V_H(\vec{r}) = \int (\rho(\vec{r}')/|\vec{r} - \vec{r}'|) d\vec{r}'$ é o potencial de Hartree. Essa equação calcula o potencial a ser escolhido para que o sistema não interagente reproduza o sistema interagente.

O sistema não interagente pode ser resolvido facilmente, pois é um sistema de partículas independentes. Porém, não se pode pensar que o método de Kohn-Sham descreve elétrons não interagentes movendo-se em um potencial dado pelo núcleo, mas sim entender que os elétrons se movem em um potencial efetivo, o qual nas equações de Kohn-Sham tem o papel de potencial externo mas inclui a interação eletrônica de um modo efetivo.

Finalmente, podemos escrever a equação de Kohn-Sham, que é a equação de Schrödinger de um elétron, expressa como:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ef}(\vec{r})\right) \psi_i^{KS}(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i^{KS}(\vec{r}), \quad (3.36)$$

em que ε_i 's são as energias dos orbitais, $\{\psi_i^{KS}(\vec{r})\}$ são os orbitais de Kohn-Sham e a densidade eletrônica será então:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\psi_i^{KS}(\vec{r})|^2, \quad (3.37)$$

com a energia expressa por:

$$E = \sum_i^N (\varepsilon_i) - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d(\vec{r})d(\vec{r}') + E_{xc}[\rho] - \int V_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d(\vec{r}). \quad (3.38)$$

As Equações 3.35, 3.36 e 3.38 são as famosas equações de Kohn-Sham. Note que para obtermos as funções $\psi_i^{KS}(\vec{r})$, soluções dessas equações, precisamos conhecer os potenciais $V_H(\vec{r})$ e $V_{xc}(\vec{r})$, os quais dependem de $\rho(\vec{r})$. Porém, essa densidade é dada pela Eq. 3.38, a qual depende de $\psi_i^{KS}(\vec{r})$ que estamos procurando saber. A solução então é realizar um processo autoconsistente, ou seja, parte-se de $\psi_i^{KS}(\vec{r})$ inicial (por exemplo, funções de onda para o átomo de hidrogênio), constrói-se, via Eq. 3.38 uma densidade inicial $\rho(\vec{r})$ e com ela obtém-se os potenciais $V_H(\vec{r})$ e $V_{xc}(\vec{r})$. Resolve-se a Eq. 3.36 e chega a uma nova $\psi_i^{KS}(\vec{r})$ para o cálculo da nova densidade. Esse processo se repete até um determinado número de iterações em que os autovalores de energia (ε_i) e a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ tenham a convergência alcançada. Finalmente, a energia total será calculada com a densidade eletrônica final. Esse processo autoconsistente é representado na figura 3.1.

Porém, se cada termo do funcional da energia de Kohn-Sham fosse conhecido, seríamos capazes de obter a densidade exata do estado fundamental e a energia total. Infelizmente, existe um termo desconhecido, que é a energia de troca e a de correlação (E_{xc}). Assim, para obter uma expressão para a energia de troca e correlação, precisamos usar algumas aproximações.

3.4 Funcional de troca e correlação

A precisão dos cálculos TFD depende principalmente do funcional de troca e correlação utilizado. A energia de troca e correlação é definida como um funcional da densidade eletrônica e inclui todos os termos não clássicos, como a correlação eletrônica que inclui o termo de troca que se refere à correlação entre elétrons de mesmo spin, e a diferença entre a energia cinética exata e a do sistema de elétrons que não interagem.

Existem diferentes funcionais, que são adequados para diferentes cálculos, na tentativa de melhorar ou tornar o cálculo mais preciso. Dessa forma, existem várias aproximações para o termo de troca e correlação, e como resultado, uma coleção de funcionais foram gerados. Dentre essas aproximações, está a aproximação LDA (*Local Density Approximation*) e a aproximação do gradiente generalizado (GGA) e os funcionais híbridos, os quais incorporam uma parte do termo de Hartree-Fock para a componente da energia

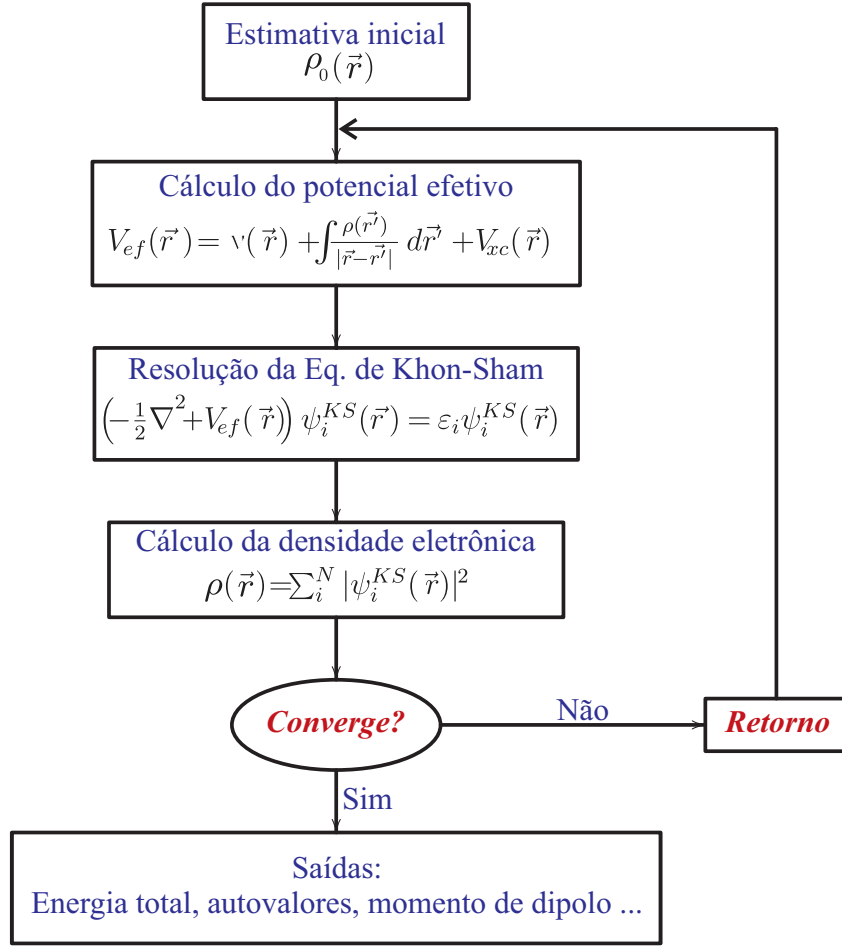


Figura 3.1: Fluxograma do processo autoconsistente do método TFD. Começa com uma estimativa inicial da densidade eletrônica, constrói-se o potencial efetivo (V_{ef}) e, em seguida, obtém os orbitais de Kohn-Sham. Com base nestes orbitais, uma nova densidade é obtida e o processo é repetido até que a convergência seja alcançada.

de troca. No entanto, há problemas com os funcionais aproximados, problemas estes que podem ser verificados em resultados inadequados fornecidos por eles, como por exemplo para as transferências de cargas e gaps de semicondutores[84, 85].

A aproximação LDA (*Local Density Approximation*) é baseada no modelo do gás de elétrons. Neste modelo, a energia de troca e correlação é obtida através da energia de troca e correlação de um gás homogêneo de elétrons com

densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. Esse funcional é ideal para sistemas onde a densidade eletrônica varia lentamente, isto é, cada região do sistema comporta-se como o gás homogêneo de elétrons. Porém a densidade eletrônica não é homogênea em moléculas.

Outra aproximação para a energia de troca e correlação é a aproximação do gradiente generalizado (GGA), em que é proposta uma correção para a não homogeneidade da densidade eletrônica através do uso de seu gradiente $\nabla\rho(\vec{r})$. Assim, de forma genérica, pode ser escrita como:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho, \nabla\rho) d(\vec{r}). \quad (3.39)$$

em que f é uma função da densidade de *spin* e seus respectivos gradientes. Os GGAs são frequentemente chamados funcionais não locais devido a sua dependência de $\nabla\rho(\vec{r})$. Para muitas propriedades, por exemplo geometrias e energias do estado fundamental de moléculas e sólidos, GGAs podem produzir melhores resultados do que os LDA, especialmente para ligações covalentes e sistemas fracamente ligados.

Para o GGA, a energia de troca (E_x) tem a seguinte estrutura:

$$E_x^{GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_x^{unif}(\rho(\vec{r})) F_x^{GGA}(s) d(\vec{r}). \quad (3.40)$$

Aqui, s é um gradiente adimensional dado por:

$$s = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{2(3\pi^2)^{1/3}\rho(\vec{r})^{4/3}}, \quad (3.41)$$

$F_x^{GGA}(s)$ é um fator de troca e é o que faz os GGAs diferirem entre si. Ilustraremos aqui $F_x^{GGA}(s)$ apenas para funcional Becke88 (B88 ou B) [?], que é dado por:

$$F_x^{B88}(s) = 1 + \frac{\beta x(s)^2}{C[1 + 6\beta x(s) \sinh^{-1}(x(s))]}, \quad (3.42)$$

com

$$x(s) = 2(6\pi^2)^{1/3}s, \quad (3.43)$$

sendo os valores de C e β , parâmetros empíricos.

Em relação aos exemplos de funcionais de correlação E_c , podemos citar o funcional de Lee-Yang-Parr (LYP) [86], que inclui os termos locais e não locais.

Qualquer funcional de troca pode se combinar com qualquer funcional de correlação. Para o caso dos exemplos citados, podemos ter um funcional $BLYP$, mostrando que o cálculo é efetuado com o funcional de troca $B88$ com o funcional de correlação de Lee-Yang-Parr (LYP).

Um outro funcional utilizado é o funcional híbrido. Neste caso, não são funcionais TFD puros. Em vez disso, um cálculo híbrido é uma mistura da TFD com um cálculo de Hartree Fock [87]. Assim, como exemplo, podemos citar o funcional $B3LYP$ em que o 3 indica a presença de um funcional com 3 parâmetros e é definido por :

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{HF} + a_xE_x^{B88} + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_cE_c^{LYP}. \quad (3.44)$$

Os parâmetros assumem os seguintes valores: $a_0 = 0,20$, $a_x = 0,72$ e $a_c = 0,81$, obtidos a partir de ajustes experimentais.

Os Funcionais híbridos produzem resultados precisos para as propriedades energéticas e portanto, representam a primeira escolha para muitas aplicações químicas. Assim, este funcional é empregado neste trabalho para calcular as propriedades eletrônicas.

3.5 Funções de base

Os cálculos para as moléculas são feitos usando uma combinação linear dos orbitais, onde os orbitais moleculares são construídos como combinação linear de orbitais atômicos:

$$\psi_i = \sum_{\mu}^n c_{i\mu} \phi_{i\mu},$$

sendo ψ_i o i -ésimo orbital molecular, $c_{i\mu}$ são os coeficientes da combinação linear, $\phi_{i\mu}$ é o i -ésimo orbital atômico e n é o número de orbitais atômicos. O

conjunto de orbitais atômicos usados na combinação linear para construir os orbitais moleculares é chamado de funções de base, que são descritas como funções matemáticas.

Um conjunto das funções de base muito conhecido é comumente referido como conjunto-base de Pople [88, 89]. Para a nossa pesquisa, a base escolhida é a base 3-21G* para o complexo formado pelo oligômero + fulereno (detalhes no Capítulo 4) e 3-21G para o complexo formado pela nanofita + fulereno (detalhes nos Capítulos 4 e 5). Na notação 3-21G, a letra G indica que as funções matemáticas utilizadas são do tipo gaussianas. O número 3 indica que há combinação linear de três funções para descrever os elétrons mais internos. Para os elétrons de valência serão utilizados dois conjuntos de funções², sendo o número 2 representando a combinação linear de duas gaussianas e o número 1, apenas uma gaussiana pura.

A estas funções de base podemos acrescentar as funções polarizadas (representadas na notação pelo *) que auxiliam na descrição das distorções da nuvem eletrônica em ambiente molecular, importantes na descrição das ligações químicas e correspondem a funções adicionais, com momento angular diferente daquele apresentado pela base original. Para ilustrar, podemos citar que para o átomo de carbono, uma função de base convencional incluiria apenas funções de base do tipo *s* e *p*. Se considerarmos a função de polarização, será incluído as funções do tipo *d*.

Esclarecemos que o uso da função de polarização acarreta em um maior tempo computacional. Como o sistema formado pela nanofita+fulereno é um sistema com maior número de átomos se comparado ao complexo formado pelo oligômero+fulereno, preferimos não utilizar a função de polarização simplesmente para otimizarmos os cálculos computacionais.

3.6 Método CDA

O método da análise da decomposição de cargas (CDA — *Charge Decomposition Analysis*), desenvolvido por Frenking e seus colaboradores [90, 91],

²O conjunto de duas funções para representar cada orbital é chamada de base *Double zeta*.

investiga a quantidade de carga doada e retro-doadada de um fragmento para outro em sistemas moleculares. Esse método é aplicado a partir do método TFD de maneira que os orbitais moleculares podem ser escritos como combinação linear dos orbitais dos fragmentos. Para realizarmos os cálculos da decomposição de cargas, utilizamos o *Software* AOMIX [92, 93].

Exemplificamos os fragmentos através de uma das estruturas analisadas nesta pesquisa (Fig. 3.2). O fragmento 1 corresponde ao fulereno, enquanto o fragmento 2 se refere à nanofita de grafeno.

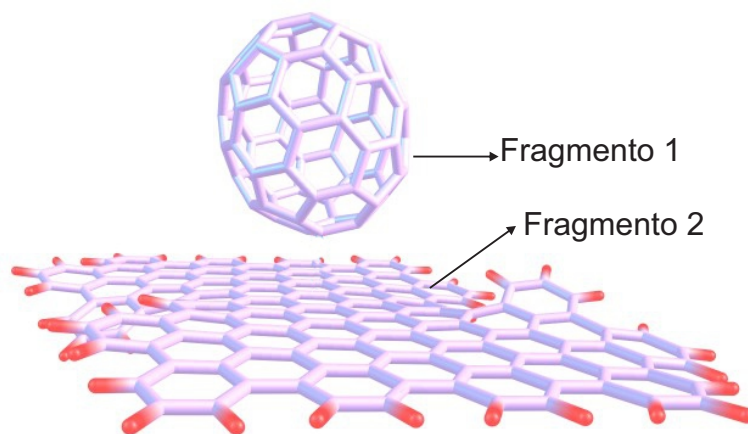


Figura 3.2: *Ilustração dos fragmentos usados neste trabalho. Nas cálculos da estrutura eletrônica de complexos entre fulerenos e nanofitas de carbono, o fragmento 1 é o fulereno e o fragmento 2 é a nanofita.*

A quantidade de carga transferida de uma molécula para outra pode ser quantificada usando um método desenvolvido por e posteriormente aperfeiçoado [94], conhecido como Análise de Decomposição de Carga .

Nesse método, a fração de carga doada do fragmento A para o fragmento B ou retro-doadada, isto é, transferida do fragmento B para o fragmento A é quantificada, analisando a contribuição dos orbitais ocupados dos fragmentos (FOOs) e dos orbitais desocupados dos fragmentos (FODs) na composição dos orbitais moleculares (tanto ocupados quanto não ocupados). Ao analisar as composições dos orbitais moleculares (OM) em termos de fragmentos dos orbitais moleculares ocupados e desocupados, é possível separar a polarização eletrônico e transferência de cargas (doação). Observe o esquema das possíveis situações quanto à doação ou retro-doenção de cargas, ilustrado na

Fig. 3.3.

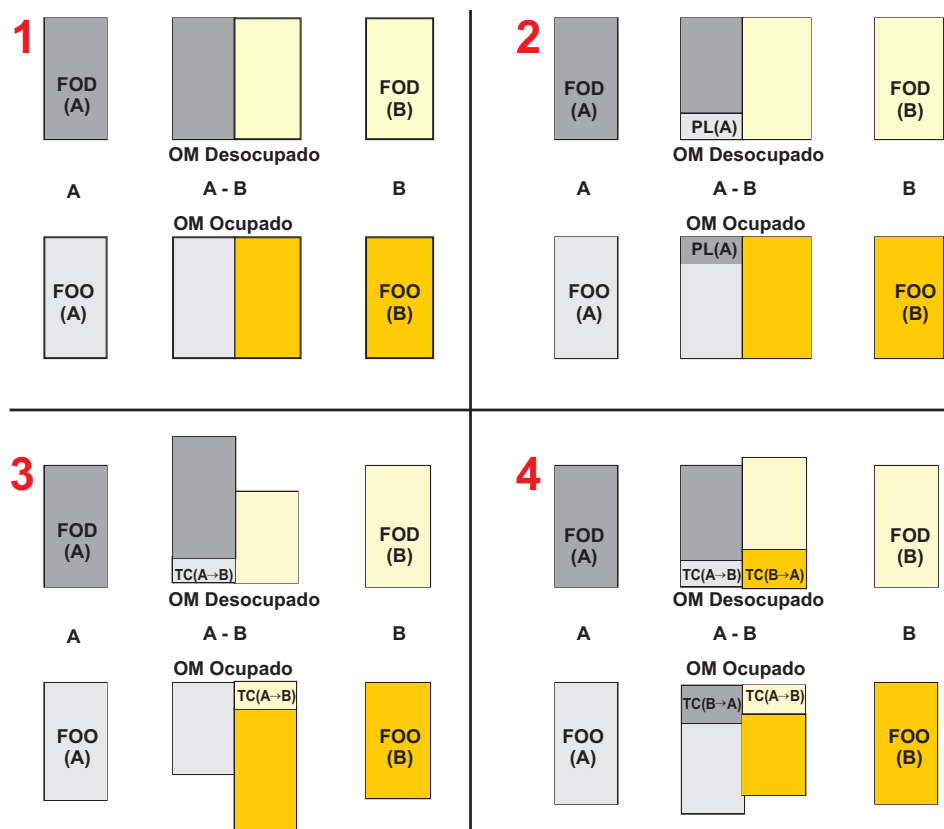


Figura 3.3: Composições de orbitais moleculares ocupados e desocupados de $A-B$ em termos de orbitais moleculares ocupados e desocupados de fragmentos A e B com possíveis transferências de cargas entre os fragmentos. FOO se refere aos orbitais ocupados e FOD se refere aos orbitais desocupados de cada fragmento. TC se refere à transferência de carga e PL é a polarização. Adaptação [94].

De acordo com a Fig. 3.3, temos em cada quadro as seguintes situações:

- Quadro 1: Não há nenhuma transferência de carga entre os fragmentos A e B e sem polarização eletrônica de fragmentos (neste caso corresponde a uma molécula sem interação covalente entre fragmentos);
- Quadro 2: Ocorre a polarização do fragmento A ($PL(A)$) na presença do fragmento B (mistura os FOO e FOD do fragmento A), sem haver a transferência de carga entre A e B e nenhuma polarização do fragmento B ;
- Quadro 3: há a transferência de carga a partir do fragmento A para o

fragmento B (mistura dos FOO do fragmento A com os FOD do fragmento B), sem ocorrer a polarização de A e B;

- Quadro 4: há a transferência de carga a partir do fragmento A para o fragmento B, (misturando os FOO do fragmento A com os FOD de fragmento B), ocorrendo também grande transferência de carga do fragmento B para fragmento A, (mistura dos FOO do fragmento B com os FOD do fragmento A), e não ocorre a polarização de A e de B.

Em geral, pode ocorrer a polarização eletrônica de ambos os fragmentos, PL (A) e PL (B), ocorre a doação de A para B, $CT(A \rightarrow B)$, e da doação de carga de B para A, $CT(B \rightarrow A)$, o que é mostrado na Fig. 3.4.

O termo de transferência de carga (CT) resulta da interação entre FOO de um fragmento (doador) com FOD do outro fragmento (aceitador), enquanto o termo de polarização (PL) é resultado da interação entre os FOO dos fragmentos bem como dos FOD. Para se obter a carga líquida transferida basta subtrair as linhas (1) e (2) mostradas na Fig. 3.4, enquanto o termo de polarização pode ser obtido subtraindo as linhas (2) e (3). Em caso de orbitais duplamente ocupados o termo de transferência de carga deve ser multiplicado por 2.

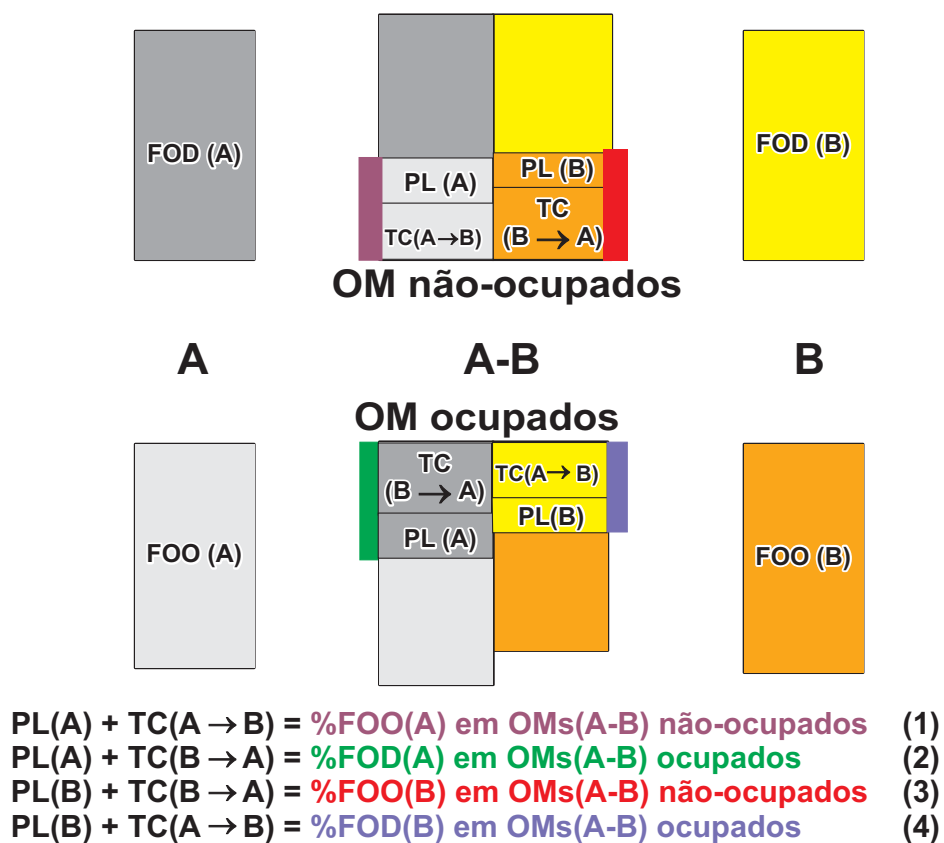


Figura 3.4: Composições de orbitais moleculares ocupados e desocupados de A-B em termos de orbitais moleculares ocupados e desocupados de fragmentos A e B com possíveis transferências de cargas entre os fragmentos. FOO se refere aos orbitais ocupados e FOD se refere aos orbitais desocupados de cada fragmento. TC se refere à transferência de carga e PL é a polarização. A escrita colorida está de acordo com a contribuição de cada fragmento (FO). Adaptação [94]

Capítulo 4

Resultados - Fullerenos e o polímero P3HT

O cálculo da estrutura eletrônica das moléculas dos fullerenos foi feito usando o método da TFD. A otimização das moléculas foi feita com a base $3-21G^*$ e o funcional *B3LYP*. A escolha deste funcional foi por apresentar bons resultados nos cálculos das geometrias moleculares, das energias e propriedades moleculares [95] e também, não menos importante, por incluir frações de troca (Hartree-Fock) e as correlações, calculados como funcional dos orbitais moleculares.

Primeiramente serão apresentados os resultados das moléculas e polímero separadamente para, logo abaixo, mostrarmos os procedimentos e resultados dos complexos polímero e fullereno.

4.1 Fullerenos

4.1.1 C_{60}

A molécula do C_{60} , após a sua otimização, apresentou duas ligações distintas em sua estrutura molecular. Para as bordas dos anéis hexagonais temos 1,40 Å e para as bordas dos pentágonos as ligações são de 1,46 Å, exatamente como encontrado na literatura [96, 97]. O orbital HOMO tem energia de $-6,31$ eV enquanto que, para o orbital LUMO, a energia é de

$-3,64$ eV, apresentando assim um gap de energia igual a $2,67$ eV, muito próximo aos valores encontrados por simulações com mesmo nível de teoria e funcional (DFT - *B3LYP*) [98].

4.1.2 C_{70}

Com a otimização da molécula do C_{70} , obtivemos as 8 distâncias interatômicas distintas já esperadas. Essas distâncias, apresentadas na figura 4.1, estão de total acordo com os valores apresentados pela referência [99].

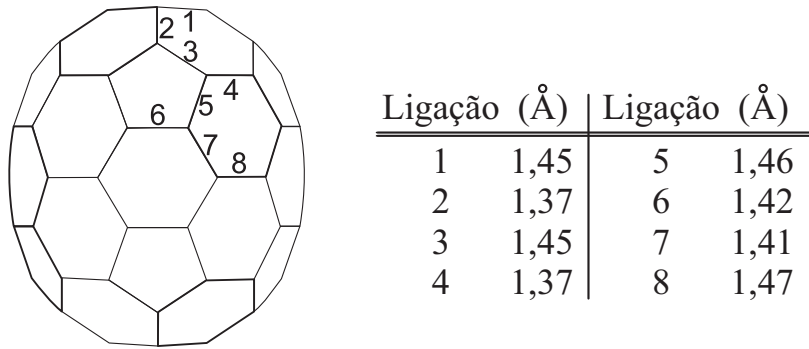


Figura 4.1: A molécula de C_{70} . Os números representam os comprimentos das ligações mostradas na tabela adjacente.

O nível do HOMO é de $-6,33$ eV e o LUMO igual a $-3,48$ eV, o que implica em um gap de energia de $2,85$ eV, superior ao valor experimental, provavelmente devido ao funcional B3LYP que utilizamos.

Os resultados encontrados através das nossas simulações mostram que o gap de energia da molécula do C_{70} é maior que a molécula do C_{60} . Isso se justifica devido a diminuição da simetria do C_{70} , o que influencia no tamanho da banda proibida [100, 101].

4.2 Polímero P3HT - poly(3-hexylthiophene)

De acordo com a referência [102], o oligômero *P3HT* formado por 9 meros já possui um valor estável para a energia do HOMO e LUMO nas proximidades do nível de Fermi. Assim, para reproduzirmos os resultados da

referência acima citada, usamos o oligômero com nove anéis de 3HT (figura 4.2), porém aqui otimizamos com o funcional o B3LYP.

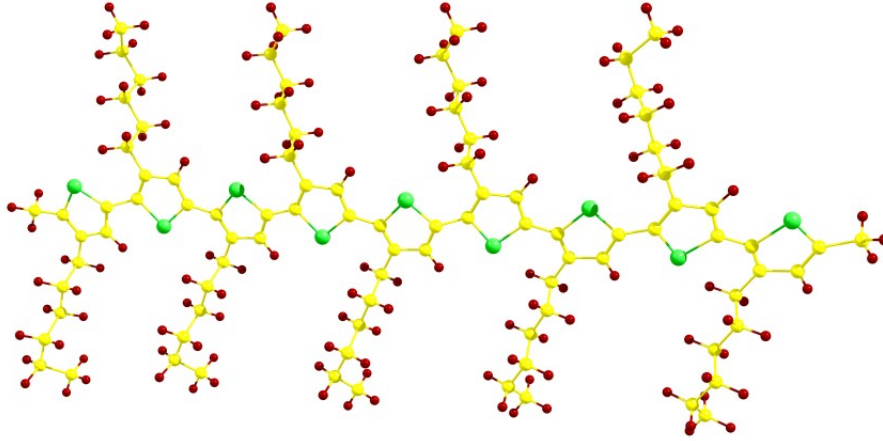


Figura 4.2: *Estrutura do oligômero do P3HT utilizado para as simulações aqui realizadas. As esferas amarelas representam os átomos de carbono, as vermelhas são os átomos de hidrogênios e as verdes são os átomos de enxofre.*

O gap de energia que obtivemos para o polímero foi de 3,05 eV, superior ao apresentado pela citação [102]. O momento de dipolo desse oligômero foi de 1,15 D, paralelo a rede com sentido de uma alquila para outra.

Queremos ressaltar que de acordo com a definição, um oligômero consiste de uma pequena quantidade de monômeros. Sendo assim, como a nossa estrutura é composta de apenas nove monômeros, temos na realidade é um oligômero e não um polímero. No entanto, esclarecemos que quando nos referimos a um polímero, na verdade estamos tratando de um oligômero.

4.3 Procedimentos e resultados do complexo ($C_{60} + P3HT$)

Embora o estudo do C_{60} com o P3HT já tenha sido realizado [102, 103], estamos refazendo-o, usando agora o funcional B3LYP, a fim de compararmos com o complexo formado pelo C_{70} e $P3HT$, que é o principal ponto da pesquisa, e que será apresentado na próxima seção.

Para obtermos os dados para as análises das estruturas eletrônicas do complexo C_{60} + P3HT, o procedimento inicial foi simular a otimização das estruturas isoladas. Após a otimização, a molécula do C_{60} foi simulada sobre o polímero de duas formas diferentes, como ilustra a figura 4.3.

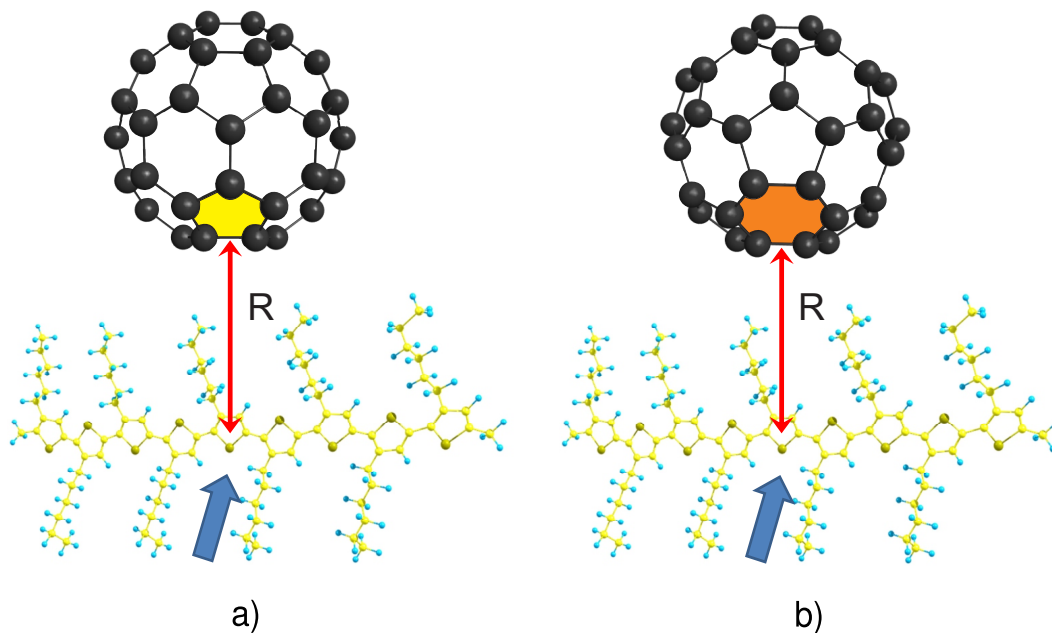


Figura 4.3: Em a) temos o esquema do fulereno com a face pentagonal interagindo com o anel central do polímero e em b) temos a interação da face hexagonal do fulereno com o polímero. A seta azul indica o anel central do polímero e R é a distância entre polímero e fulereno. Considere a imagem fora de escala.

Para um caso, temos a configuração em que a molécula do C_{60} está com a sua face pentagonal voltada para o quinto anel (centro) do polímero (figura 4.3 (a)) enquanto que em outro, a face hexagonal é que se volta para o polímero (figura 4.3 (b)). Para cada face (pentagonal e hexagonal) fizemos simulações de quatro distâncias (R) diferentes (2,7 Å, 3,0 Å, 3,3 Å e 3,5 Å) entre o fulereno e polímero.

Na interação da molécula de C_{60} com o anel central do P3HT é possível ver, através da distribuição espacial dos orbitais (figura 4.4), que o orbital HOMO do complexo se distribui tanto na cadeia do polímero quanto na molécula do C_{60} . Essa distribuição espacial vai diminuindo gradativamente

no fulereno à medida que a distância R entre as estruturas vai aumentando. No entanto, para a distribuição espacial dos orbitais LUMO, temos que esse orbital está predominantemente localizado no fulereno, enquanto que, no polímero, apenas na região onde estes interagem. É evidente também que, quando temos a face hexagonal do fulereno interagindo com o anel central do polímero, a distribuição espacial do orbital LUMO se concentra em maior quantidade no polímero, se comparado com a interação da face pentagonal do C_{60} com o P3HT.

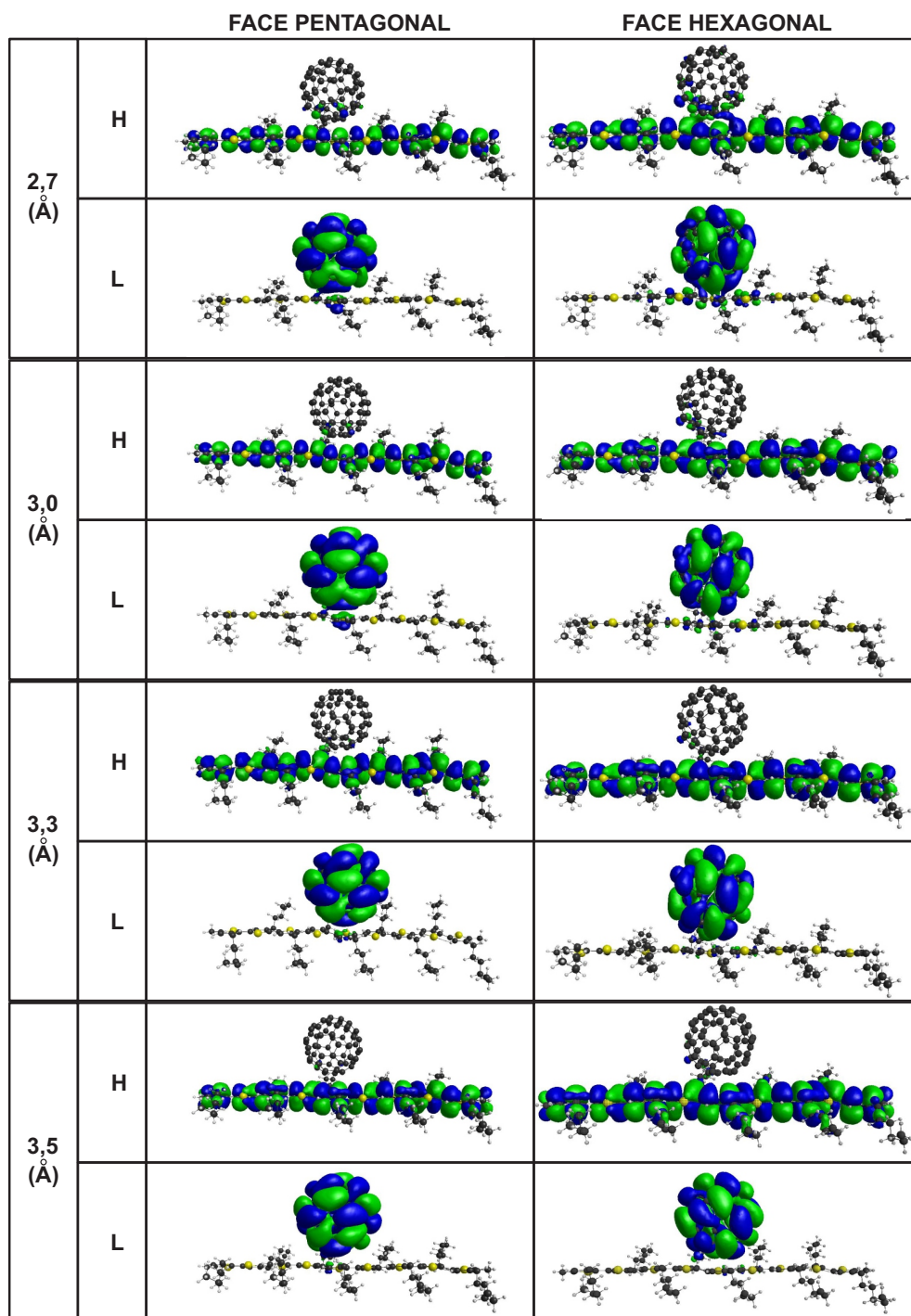


Figura 4.4: Distribuição espacial dos orbitais *HOMO* (H) e *LUMO* (L) do complexo formado pelo C_{60} e P3HT, em função da distância entre os mesmos. Figura gerada com isovalor de 0,005

Podemos mostrar as observações acima citadas, através da contribuição quantitativa do HOMO do P3HT e do LUMO do C_{60} para a formação dos orbitais de fronteira do complexo (figura 4.5). A porcentagem indica que, independente de qual face do fulereno esteja interagindo com o polímero, a maior contribuição para a formação do HOMO do complexo é do P3HT, enquanto que, para a formação do LUMO, a contribuição maior é da molécula do C_{60} .

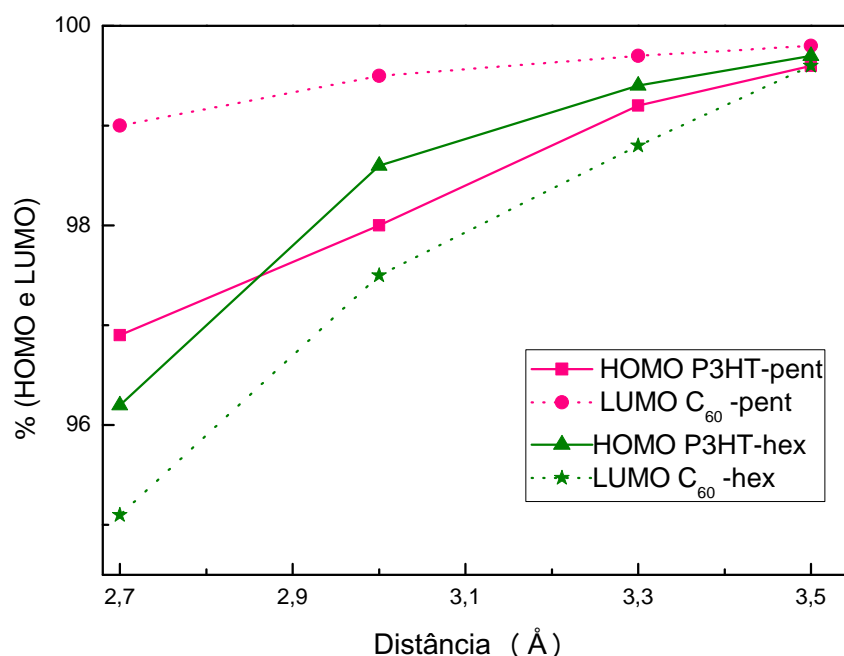


Figura 4.5: *Fração percentual dos orbitais do polímero e do C_{60} para a formação dos orbitais de fronteira do complexo em função das distâncias entre os mesmos.*

A figura 4.5 indica também que, para a formação dos orbitais de fronteira, a face pentagonal é a que apresenta as maiores contribuições percentuais para a formação do HOMO e do LUMO do complexo, ou seja, ocorre a menor mistura entre os orbitais, enquanto que para a face hexagonal temos a maior hibridização. Porém, pode ser observado que, na formação do HOMO do complexo, para distâncias superiores a 2,85 Å, ocorre uma inversão nessa

contribuição percentual, prevalecendo então, a contribuição da face hexagonal. Ao nosso entendimento, as justificativas para essas contribuições, serão limitadas aos valores inferiores a 2,85 Å e estão de acordo com a figura 4.6.

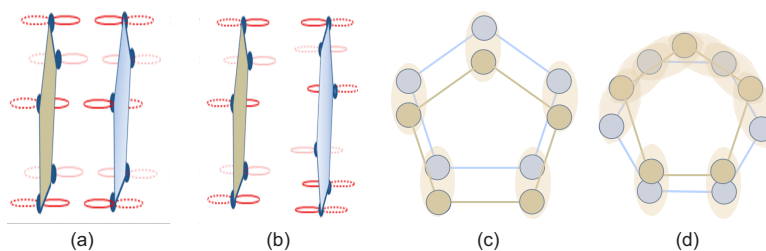


Figura 4.6: Aproximação dos orbitais P_z . Em (a) temos a aproximação de dois orbitais (P_z) em fase e em (b) fora de fase. A região cinza representa o orbital (P_z) do P3HT e a região marrom, o orbital (P_z) da molécula do C_{60} . Em (c) e (d), temos respectivamente, interação dos orbitais moleculares entre duas faces pentagonal(C_{60})-pentagonal(P3HT) e pentagonal(C_{60})-hexagonal(P3HT).

Para a aproximação entre duas faces pentagonais, os orbitais que sofrem hibridização (P_z) de uma molécula, alinham-se frontalmente com correspondentes orbitais (P_z) da outra molécula, como ilustrado na figura 4.6 a). Porém, quando ocorre a aproximação da face pentagonal do anel do tiofeno com uma face hexagonal do C_{60} , nem todos orbitais de uma molécula encontram um correspondente orbital da outra molécula (figura 4.6 b), ficando em uma posição aproximadamente intermediária entre um e outro orbital. Sendo assim, analisando as figuras 4.6 (c) e (d), percebemos que os orbitais moleculares da face hexagonal estão mais delocalizados, permitindo uma hibridização mais eficiente. Assim, quanto mais próximas, as faces com geometrias diferentes permitem uma maior mistura na formação do HOMO e do LUMO do complexo (C_{60} + P3HT). A medida que ocorre o distanciamento entre as moléculas, as interações entre as faces pentagonal-pentagonal ou pentagonal-hexagonal tendem a desaparecer. Assim, teremos o HOMO formado exclusivamente pelo P3HT e o LUMO pelo C_{60} .

Um outro ponto importante a ser levada em consideração, é a função de onda dos orbitais (P_z), ou seja, esses orbitais ao se aproximarem, podem apresentar a função de onda de seus orbitais em fase, ou fora de fase. Caso estejam em fase, o orbital ligante permite uma alta concentração da carga

na região entre o oligômero e fulereno, permitindo uma hibridização. Caso os orbitais sejam antiligantes, haverá uma diminuição da densidade de carga nessa região, ou seja, ocasionando uma hibridização mínima ou nula na região onde esses orbitais estão próximos.

A figura 4.7 mostra a variação da energia do complexo em função da distância que os separa, tanto para a face pentagonal quanto hexagonal. Através dele, temos que, a face pentagonal apresenta as menores energias, quanto menor for a distância entre as estruturas do complexo, vindo a convergir o valor da sua energia, com a energia da face hexagonal.

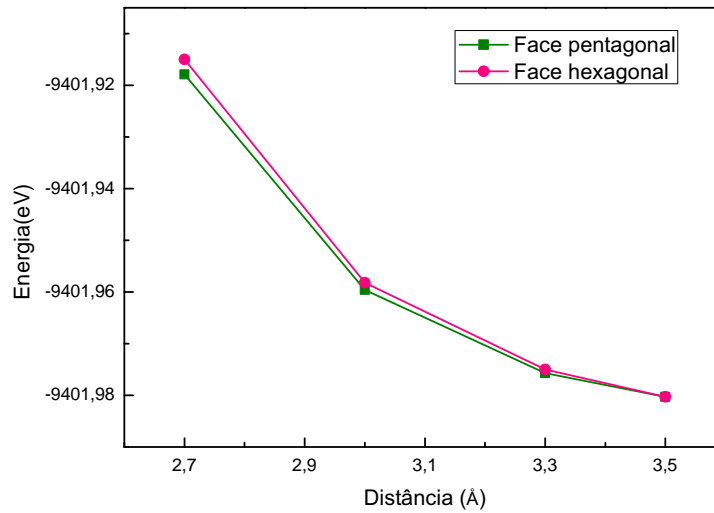


Figura 4.7: *Energia do complexo formado pelo C_{60} e P3HT em função das distâncias entre os mesmos.*

Essa maior estabilidade da energia para a face pentagonal pode ser devido à interação frontal de dois anéis pentagonais do oligômero e fulereno, como já discutido anteriormente. Para distâncias maiores, a energia converge, uma vez que, para o anel do P3HT, começa a interagir não só com os orbitais da face pentagonal, mas também com os orbitais dos anéis hexagonais adjacentes.

O valor do gap de energia da estrutura formada pela combinação do C_{60} + P3HT, para cada distância associado ao tipo de face que interage com o

polímero, está presente na figura 4.8.

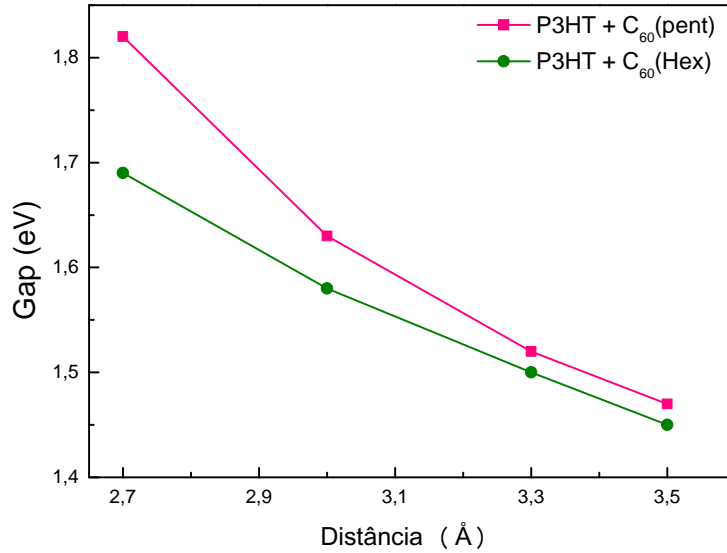


Figura 4.8: *Gap de energia do complexo formado pelo C_{60} e P3HT em função das distâncias entre os mesmos.*

A figura 4.8 mostra um decaimento exponencial, porém mais suave para a face hexagonal, possivelmente pelo fato de que seus orbitais moleculares sejam mais delocalizados.

Para melhor visualização, mostramos a figura 4.9 com a diferença entre as energias do HOMO e LUMO das moléculas isoladas e das configurações diferentes em relação as distâncias entre o C_{60} e o P3HT. Na figura 4.9, temos também o gap de energia formado por uma aproximação entre o C_{60} e o P3HT.

Como visto anteriormente, o HOMO do complexo é formado basicamente pelo HOMO do P3HT e o LUMO do complexo é formado predominantemente pelo LUMO do C_{60} . Ao aproximarmos as moléculas, a mudança da energia é causada pela hibridização dos orbitais de fronteira. Quanto mais próximos, ocorre um abaixamento do nível de energia do HOMO do P3HT, o que possibilita, caso haja a formação do exciton e este atingir a interface do polímero- C_{60} , o buraco ficar retido no P3HT, devido a barreira de ener-

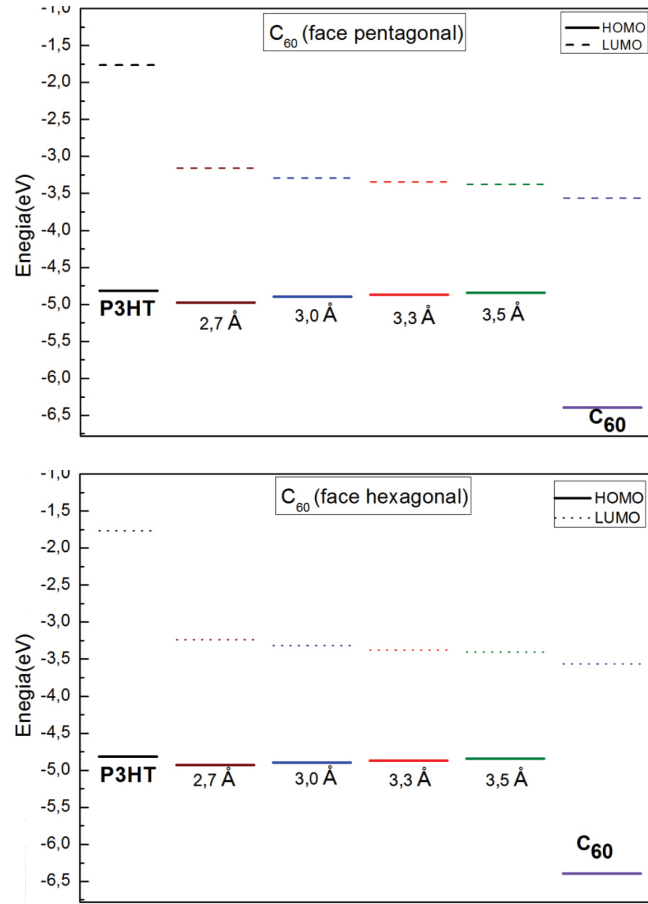


Figura 4.9: Energia do HOMO e LUMO das moléculas isoladas e do complexo ($P3HT$ e C_{60}). A figura superior refere-se a face pentagonal voltada para o polímero enquanto o inferior refere-se a parte hexagonal.

gia agora existente. Em se tratando do nível de energia do LUMO, há um aumento de energia em relação a energia do LUMO da molécula isolada. A medida que aumenta a distância entre a molécula do C_{60} e o polímero, a energia desse nível diminui, aproximando-se gradativamente do LUMO do C_{60} . Pode-se ver também, através dessa figura que, ocorrendo a formação de exciton é favorável existir a transferência de carga do LUMO do doador ($P3HT$) para o LUMO do aceitador (C_{60}), devido aos seus alinhamentos energéticos. Ocorre um fechamento do gap com o aumento da distância, devido ao fato de as moléculas começam a se isolar novamente e o HOMO do complexo passa a ser o HOMO do $P3HT$ e o LUMO do complexo passa a

ser o LUMO do é C_{60} .

No figura 4.10 mostramos a variação da energia entre o HOMO do doador (H_{Doador}) e o HOMO do complexo ($H_{complexo}$) bem como o LUMO do complexo ($L_{Complexo}$) e o LUMO do aceitador ($L_{Aceitador}$) de acordo com as distâncias entre as estruturas do complexo.

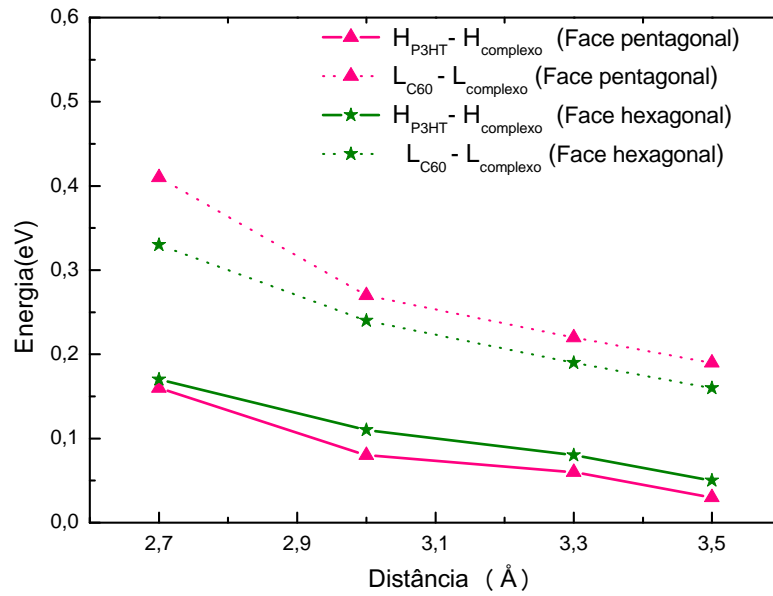


Figura 4.10: Diferença energia entre o HOMO do doador (H_{Doador}) e o HOMO do complexo ($H_{complexo}$) e a diferença entre o LUMO do aceitador ($L_{Aceitador}$) e o LUMO do complexo ($L_{complexo}$). A cor rosa refere-se à face pentagonal do fulereno interagindo com o polímero, enquanto a cor azul refere-se à face hexagonal. Os símbolo do triângulo se refere ao HOMO e da estrela se refere ao LUMO.

Nesse figura (4.10) temos que a diferença entre as energias (H_{Doador} (P3HT) - $H_{complexo}$ (P3HT- C_{60})) é maior quando ocorre a interação do polímero com a face hexagonal do C_{60} , ou seja, quando o polímero interage com a face hexagonal do C_{60} , o buraco encontra uma maior barreira de energia, o que dificulta a transferência do buraco excitado no polímero para o complexo $C_{60} + P3HT$. Em se tratando da diferença entre as energias do LUMO do complexo ($L_{Complexo}$) e o LUMO do aceitador ($L_{Aceitador}$), a maior barreira

de energia para o elétron se apresenta na face pentagonal.

Como o complexo apresentou hibridização, fizemos um cálculo (CDA [90]) para quantificarmos a transferência da carga elementar entre o polímero e o C_{60} , o que está mostrado na figura 4.11.

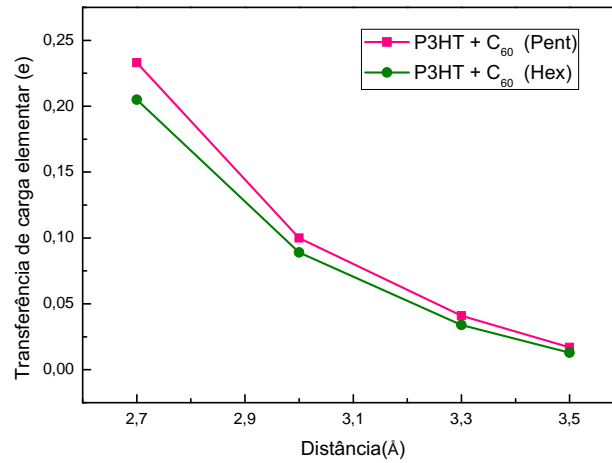


Figura 4.11: *Fração de carga elementar transferida entre o P3HT e o C_{60} como função da distância calculada pela análise CDA.*

A transferência da carga elementar ocorre com maior intensidade na interação em que a face pentagonal está voltada para o polímero. De acordo com a referência [102], o valor da fração transferência é de 0.035 e para cálculos com um oligômero com 5 meros, usando B3LYP/3–21G. Devido a essa transferência de carga do polímero (doador) para o C_{60} (aceitador), este fica parcialmente negativo enquanto o polímero fica parcialmente positivo. Essa polarização induz um dipolo elétrico entre o fulereno e o P3HT. O momento de dipolo em função da distância é mostrado na figura 4.12, que segundo ela, temos um decaimento exponencial do momento de dipolo quando ocorre um aumento da distância entre as duas moléculas. Comparando com a literatura [102], o momento de dipolo para um complexo formado entre um oligômero e o C_{60} foi de 2,45 D . Vale observar que, para a mesma distância (3,5 Å), o valor encontrado aqui é inferior (1,6 D). Isso se deve provavelmente ao fato de usarmos um funcional diferente para os nossos cálculos.

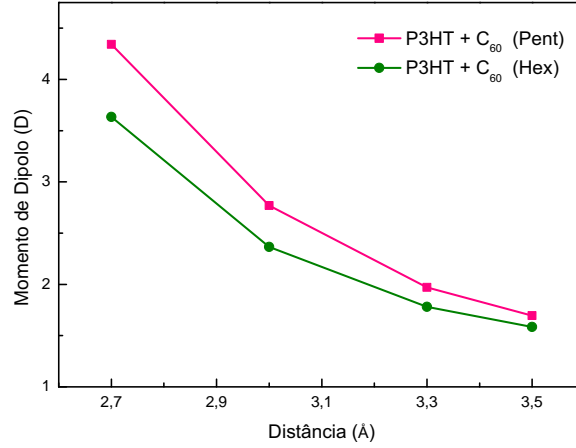


Figura 4.12: *Magnitude do momento de dipolo (MD) em função da distância entre o P3HT e C_{60} .*

Como temos a transferência de carga elementar do polímero para o C_{60} , então o vetor momento de dipolo terá o sentido apontando da molécula do C_{60} para o polímero (figura 4.13) (na representação do momento de dipolo apontada da carga negativa para a positiva).

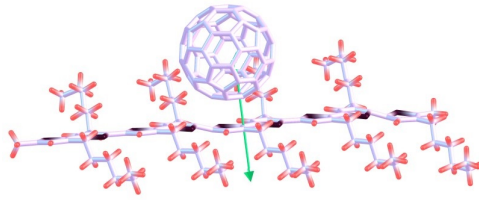


Figura 4.13: *Representação do momento de dipolo oriundo da interação entre C_{60} e o P3HT*

Examinando a figura da transferência de carga e momento de dipolo em função da distância, temos um mesmo comportamento exponencial, mostrando que os efeitos quânticos são mais acentuados para distâncias inferiores a 3,0 Å. Assim, na figura 4.14, temos a relação entre a transferência de carga e momento de dipolo. Através dele temos que o aumento da transferência de cargas aumenta o momento de dipolo que, segundo a teoria de Arkhipov

[34], este protege o buraco do potencial Coulombiano e, conseqüentemente, aumenta o rendimento de dissociação de excitons em portadores de cargas livres.

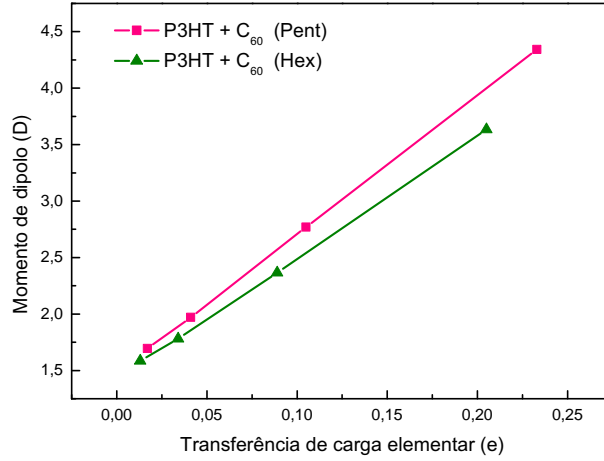


Figura 4.14: *Momento de dipolo em função da transferência de carga elementar (e).*

De acordo com a figura 4.14, temos um comportamento linear do momento de dipolo em função da transferência de carga elementar. Justificamos pela análise do comportamento da queda exponencial do momento de dipolo em relação à distância e da transferência de carga elementar, também em relação à distância.

Ressaltamos que, esses resultados mostrados da interação entre o P3HT e a molécula do C_{60} são bastantes discutidos na literatura e apenas refizemos para criarmos uma sistemática para as nossas pesquisas que serão apresentados nas seções seguintes.

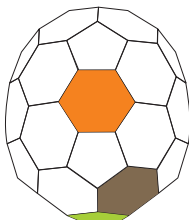
4.4 Procedimentos e resultados do complexo ($C_{70} + P3HT$)

Na seção anterior reproduzimos algumas simulações já apresentados na literatura, com o intuito de termos a mesma metodologia para realizarmos

comparações com o nosso trabalho. Assim, neste momento, a nossa pesquisa está voltada para a troca da molécula do C_{60} pela molécula do C_{70} . Com isso, faremos a análise da estrutura eletrônica do complexo formado pelo C_{70} + $P3HT$, para conhecermos as suas propriedades como um possível componente de um dispositivo fotovoltaico, quando comparado com o já estudado complexo C_{60} + $P3HT$.

As nossas simulações aqui realizadas, seguiram os mesmos processos mostrados na seção anterior, com uso do método TFD (B3LYP - 3 - 21G*), utilizando o pacote GAMESS (*The General Atomic and Molecular Electronic Structure System*) [81]. Para quantificar a fração de carga transferida da molécula doadora para a aceitadora usamos o AOMIX [92, 93], que utiliza a análise CDA. As figuras foram geradas usando o programa MacMolPlt [104].

Iniciamos nossas simulações realizando a otimização separada de cada estrutura e posteriormente simulamos a interação entre as mesmas. Devido a sua geometria, consideramos três faces diferentes para a molécula do C_{70} , conforme ilustrado na figura 4.4. Essas diferentes configurações interagem com o polímero, o que nos possibilita perceber possíveis diferenças quanto a sua posição e sua forma geométrica.



| Faces da molécula do C_{70} consideradas na interação com o polímero $P3HT$. A face pentagonal está em verde, a face hexagonal próximo ao polo é representada na cor marrom e a cor alaranjada representa a face hexagonal da região equatorial da molécula.

Por simplicidade de notação, chamaremos de Pent a face pentagonal do C_{70} interagindo com o anel central do $P3HT$. Para a face hexagonal da região equatorial do C_{70} interagindo com o $P3HT$, chamaremos de Hex-Equat e para a interação do $P3HT$ com a face hexagonal do C_{70} , próximo à região polar, chamaremos de Hex-Polar, como ilustrado na Figura 4.16. Para cada uma das faces, simulamos quatro distâncias (R) entre as moléculas, idênticas

às do complexo C_{60} + P3HT (2,7 Å; 3,0 Å; 3,3 Å e 3,5 Å). Essas distâncias foram escolhidas aleatoriamente, apenas para fazermos análises de algumas grandezas físicas em função da distância, porém o nosso foco principal é para a distância de 3,5 Å, uma vez que é o valor da distância analisada na literatura [102].

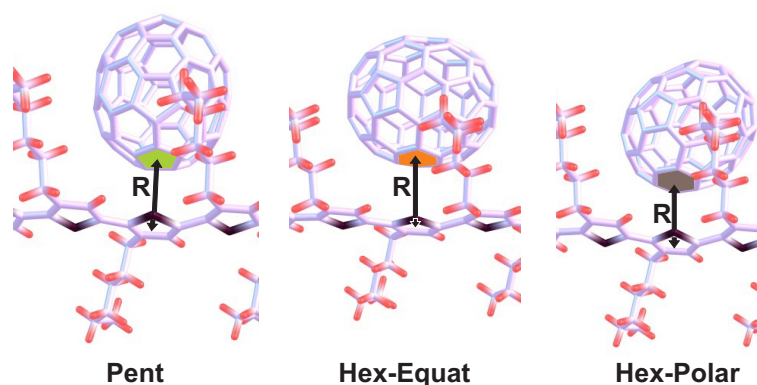


Figura 4.16: Faces da molécula do C_{70} interagindo, a uma distância R , com o anel central do polímero P3HT. A figura mostra apenas a região próxima à interação entre as estruturas.

De acordo com a figura 4.17, podemos fazer a análise da distribuição espacial do HOMO e do LUMO do complexo formado pelo C_{70} + P3HT. O HOMO é formado por orbitais tanto do P3HT como do C_{70} , porém, a medida que há um distanciamento entre as estruturas, a distribuição do HOMO é predominante sobre o P3HT. Em se tratando da distribuição espacial do LUMO, a maior distribuição é em torno da molécula de C_{70} embora essa distribuição ocorra também sobre o polímero.

A figura 4.18 mostra quantitativamente a contribuição percentual do P3HT e do C_{70} para a formação dos orbitais de fronteira do complexo P3HT + C_{70} .

Na verificação da contribuição percentual, comparando a face pentagonal com qualquer uma das faces hexagonais do C_{70} , é possível ver que a maior hibridização ocorre na face hexagonal, assim como ocorre quando a molécula do C_{60} interage com o polímero. Isso se deve ao fato de que, ao se aproximar a face hexagonal do C_{70} da face pentagonal (anel tiofeno do polímero), existe uma maior delocalização dos elétrons do anel hexagonal em relação ao anel

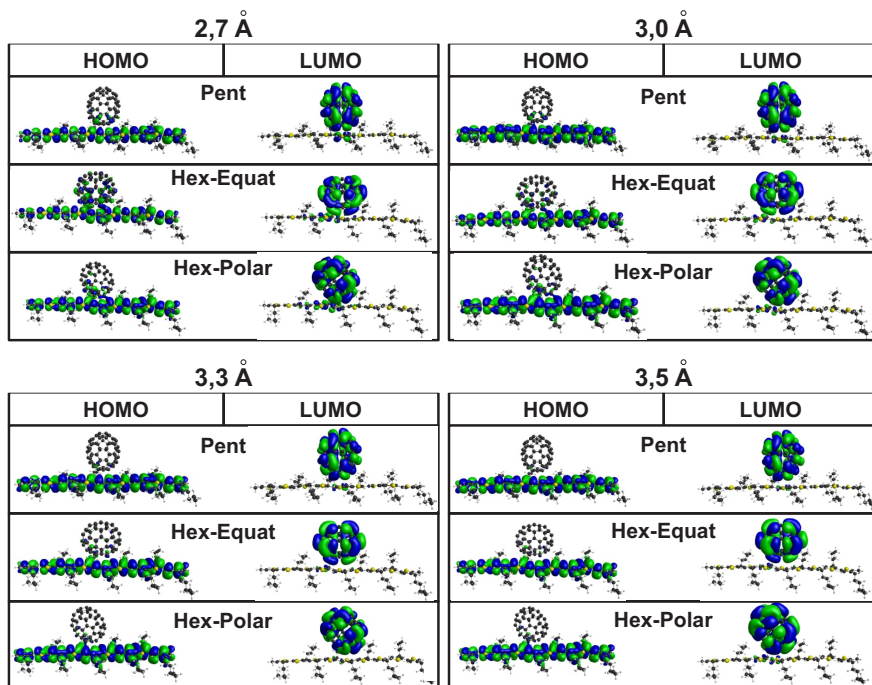


Figura 4.17: Distribuição espacial dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) para as interações entre o polímero P3HT e a molécula do C_{70} , de acordo com a variação das distâncias entre os mesmos. A figura foi gerada com isovalor de 0,005.

pentagonal, provocando uma maior mistura (figura 4.6 (b) e (d)). Essa maior mistura, vista com a molécula do C_{70} , ocorre para a face hexagonal da região equatorial da molécula do C_{70} , onde ocorre a região mais plana e que pode ser visto na figura 4.16 (Hex-Equat).

Através da avaliação percentual, fica fácil ver que o HOMO do complexo tem contribuição majoritária do P3HT, enquanto que para a formação do LUMO, a maior contribuição é do C_{70} , para as três configurações consideradas.

A diferença entre o valor do HOMO e LUMO (gap de energia) do complexo para as configurações analisadas, em função da distância entre o polímero e o fullereno C_{70} , é mostrada na figura 4.19. Através dele é possível ver que para distâncias inferiores a 2,9 Å, a configuração Hex-Equat apresenta os menores gaps. No entanto a configuração Pent é a que exhibe sempre os maiores gaps. A análise entre gap de energia e hibridização nos leva ao fato

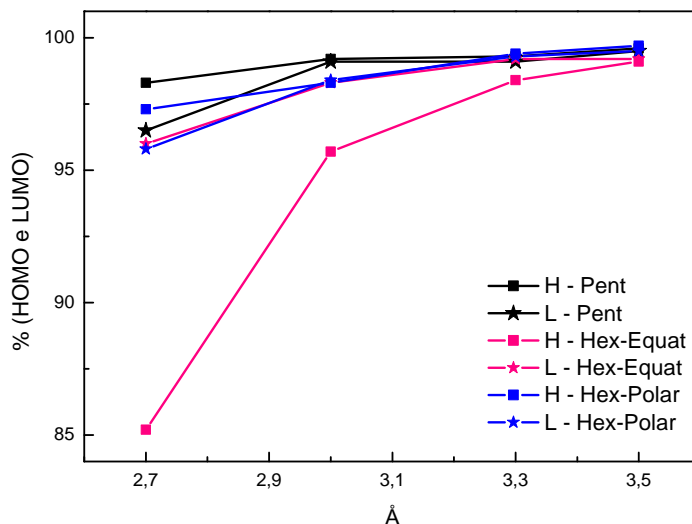


Figura 4.18: *Fração percentual dos orbitais do polímero e do C_{70} para a formação dos orbitais de fronteira do complexo em função das distâncias entre os mesmos.*

de que, mesmo havendo a maior hibridização para a face hexagonal temos o menor gap. Esse comportamento seria decorrente de uma hibridização ocorrer em grande parte com orbitais ocupados, fato este verificado também com a interação entre a molécula do P3HT e C_{60} . Pela figura 4.20 é possível visualizar melhor a variação do gap de energia em função das distâncias entre o fulereno e polímero de acordo com cada configuração. De acordo com a figura 4.20, o nível de energia do orbital HOMO do polímero e HOMO do complexo, para as menores distâncias, há um abaixamento do seu nível de energia.

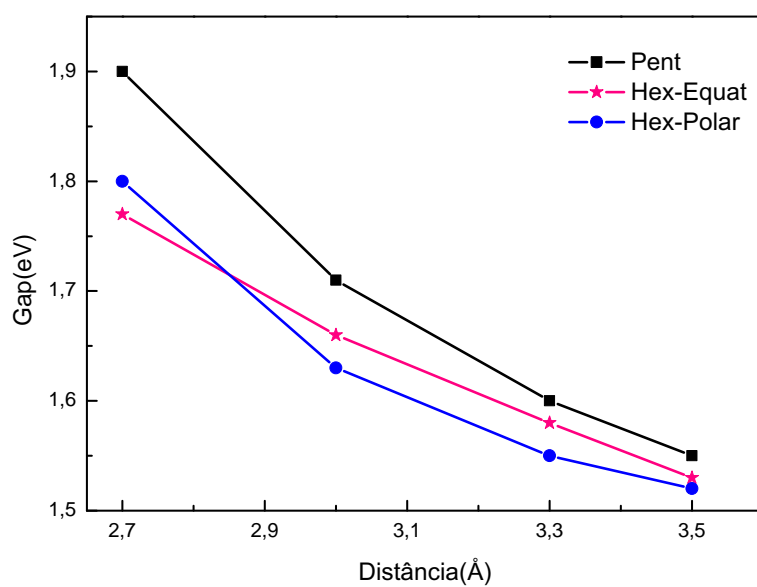


Figura 4.19: *Gap de energia entre os orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) na formação do complexo $P3HT + C_{70}$ em função da distância entre as duas estruturas.*

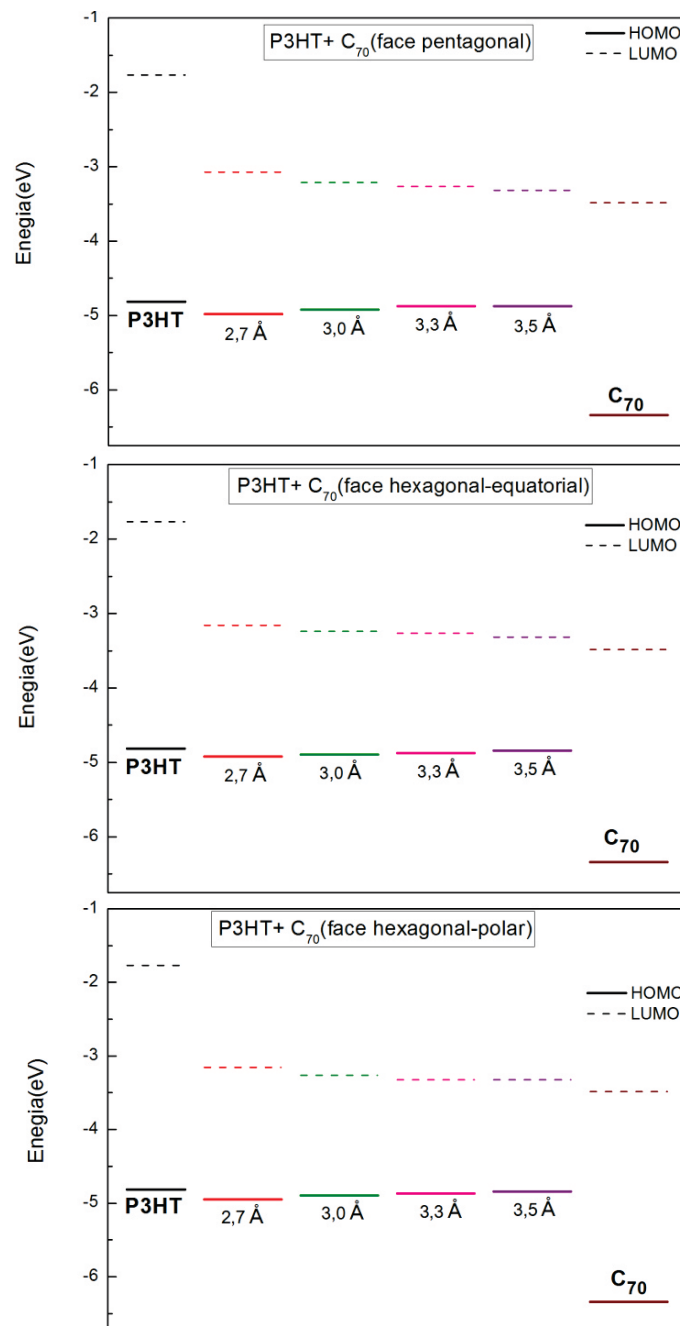


Figura 4.20: Gap de energia do complexo C_{70} + P3HT de acordo com suas configurações. A distância entre as estruturas é dada em Å. Nos extremos direito e esquerdo se referem, respectivamente, ao complexo isolado do C_{70} e do P3HT.

Esse abaixamento faz com que o buraco excitado por absorção de um fóton no polímero encontre uma barreira que dificulta a sua recombinação, retendo-o no doador. Porém, o LUMO do complexo (para cada distância) encontra-se em nível de energia favorável à transferência do elétron excitado no polímero para o aceitador. A medida que há um distanciamento entre o polímero e o fulereno ocorre uma diminuição do gap de energia, de forma que o HOMO do complexo tenda ao HOMO do P3HT e o LUMO do complexo tenda ao LUMO do C_{70} .

É conveniente observarmos as distâncias entre o HOMO do doador (H_{Doador}) e o HOMO do complexo ($H_{complexo}$), bem como a diferença entre o LUMO do aceitador ($L_{Aceitador}$) e o LUMO do complexo ($L_{complexo}$). Essa análise é importante para termos uma noção de como a interação entre o fulereno e o polímero influencia o processo de transferência de carga quando o doador é excitado pela absorção de um fóton.

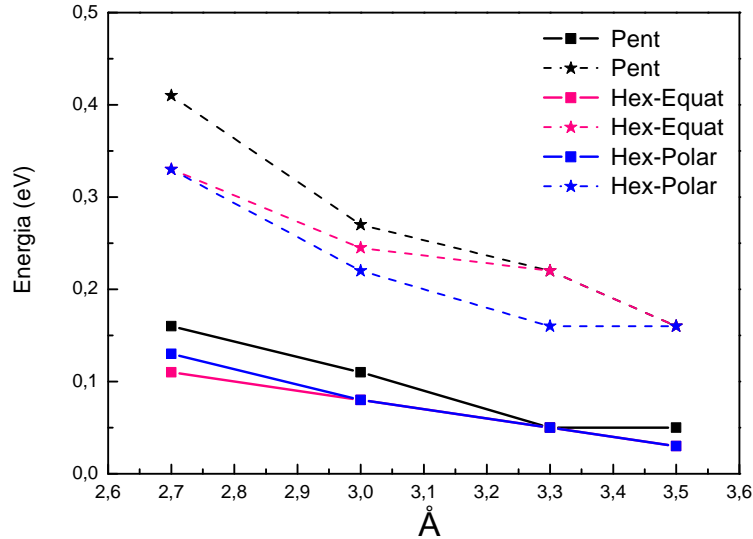


Figura 4.21: Diferença de energia entre o HOMO do doador (H_{Doador}) e o HOMO do complexo ($H_{complexo}$) e a diferença entre o LUMO do aceitador ($L_{Aceitador}$) e o LUMO do complexo ($L_{complexo}$). Nas legendas onde aparecem os quadrados, se referem à diferença entre o HOMO e, onde aparecem as estrelas, à diferença entre o LUMO.

De acordo com a figura 4.21, temos que a configuração Pent é a que apresenta a barreira de energia mais alta entre o HOMO do P3HT e o HOMO do complexo, o que implica que, para esta configuração, há maior dificuldade do buraco ser transferido para o aceitador quando o polímero é fotoexcitado. Isso ajudaria a evitar a recombinação do exciton. Esse fato pode ser justificado pelo fato de que, para a configuração Pent, temos o maior gap de energia (figura 4.19). Em se tratando do LUMO do complexo e o LUMO do C_{70} , fica evidente que a diferença entre eles é maior para a estrutura Pent e a medida que a distância aumenta entre o doador e o aceitador a diferença entre os LUMOs diminui. Como o nível de energia do LUMO do complexo está acima do nível do LUMO do C_{70} , então esse alinhamento energético é favorável à dissociação do exciton. Assim, após a excitação do polímero, o elétron tende a relaxar para o LUMO do complexo e daí para o LUMO do C_{70} isolado. A existência dessa barreira, entre os LUMOs, evita a recombinação do elétron com o buraco, no HOMO do P3HT isolado.

Com os resultados acima, buscamos estimar a quantidade de carga elementar transferida do P3HT para a molécula C_{70} em função da distância entre os mesmos. De acordo com esses resultados, a maior transferência ocorre na configuração Hex-Equat, como exhibe a figura 4.22.

Ocorrendo uma transferência de carga do doador para o aceitador, o doador adquire uma polarização positiva, enquanto o aceitador adquire uma polarização negativa. Isso leva a uma formação de um momento de dipolo, com sentido do C_{70} para o P3HT, independente do tipo de configuração entre os mesmos, como mostra a figura 4.23.

Os valores do momento de dipolo em relação a cada distância está na figura 4.24.

Através de um gráfico podemos analisarmos melhor a relação do momento de dipolo e a transferência de carga entre o P3HT e o C_{70} (figura 4.25). Através dele percebemos uma mudança na relação entre transferência de carga e momento de dipolo, ao compararmos com a interação do P3HT com o C_{60} . Aqui, a maior transferência de carga não se dá para o maior momento de dipolo.

Essa mudança no comportamento da transferência de carga em relação ao momento de dipolo observada para o C_{70} em relação ao complexo com

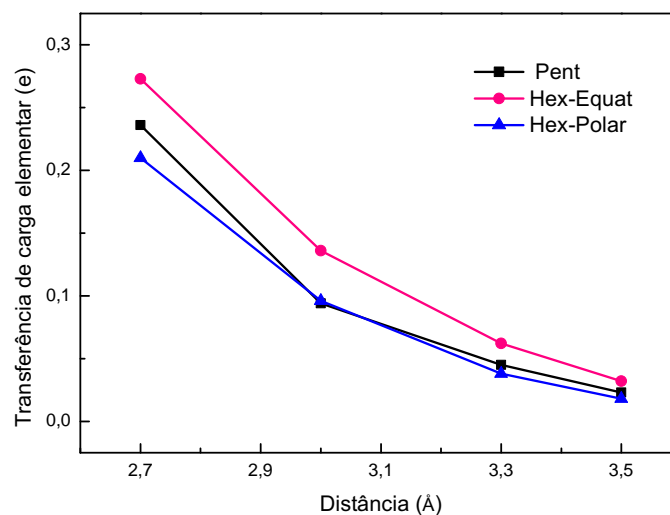


Figura 4.22: Fração de carga elementar transferida entre o P3HT e o C_{60} como função da distância calculada pela análise CDA.

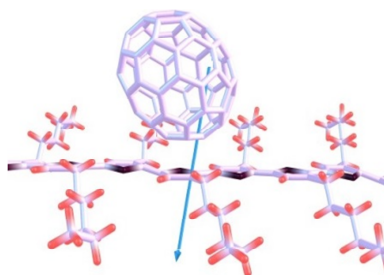


Figura 4.23: Orientação do momento de dipolo da estrutura C_{70} + P3HT.

C_{60} , justificamos através da diminuição da simetria da molécula do C_{70} em relação à molécula do C_{60} . Quando é a face pentagonal que interage com o polímero, temos uma configuração alongada da molécula do C_{70} (figura 4.26 (a)), ao contrário de quando a interação é com a face hexagonal (figura 4.26 (b)) .

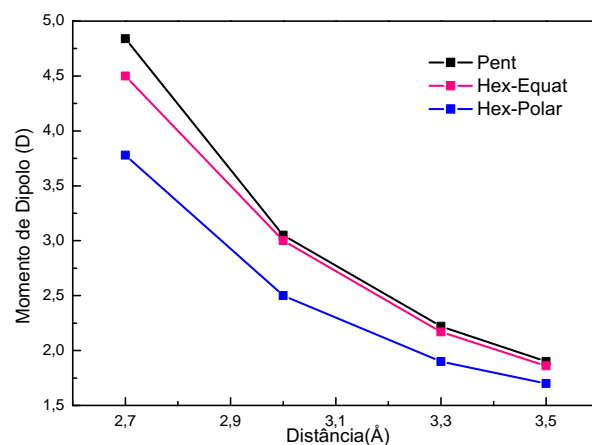


Figura 4.24: Momento de dipolo da estrutura $C_{70} + P3HT$ em função das distâncias entre si.

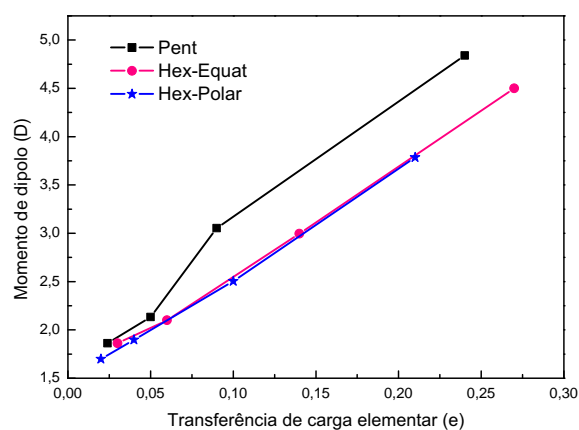


Figura 4.25: Momento de dipolo em função da fração de transferência de carga elementar (e).

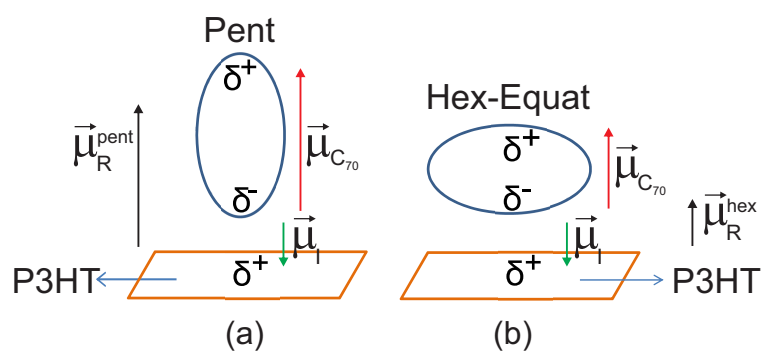


Figura 4.26: Esquema de polarização da molécula do C_{70} de acordo com a face que interage com o polímero onde, $\vec{\mu}_{C_{70}}$ é o momento de dipolo do C_{70} , $\vec{\mu}_I$ é o momento de dipolo da interação entre o fulereno e o polímero e $\vec{\mu}_R$ é o dipolo resultante.

De acordo com a figura 4.26, temos que:

$$\vec{\mu}_R = \vec{\mu}_{C70} - \vec{\mu}_I;$$

então:

$$\left| \mu_R^{\vec{pent}} \right| > \left| \mu_R^{\vec{hex}} \right|.$$

Assim, a polarizabilidade seria maior para a configuração Pent, uma vez que temos uma maior separação das cargas polarizadas em relação ao polímero, aumentado, com isso, o momento de dipolo total.

4.5 Considerações finais.

Na análise da distribuição espacial dos orbitais de fronteira observamos que, tanto para a interação do polímero com o C_{60} e o C_{70} , temos o HOMO do complexo apresentando uma densidade de estado formado em maior parte pelas funções de onda do polímero *P3HT*. Em se tratando da distribuição espacial do LUMO, a maior contribuição das funções de ondas são provenientes do C_{60} ou C_{70} .

Comparando os dois complexos (*P3HT*/ C_{60} e *P3HT*/ C_{70}) obtivemos que, a maior hibridização dos orbitais ocorre para a interação do polímero com a face hexagonal. Vale ressaltar que essa regra, para a molécula do C_{60} , ocorre apenas para pequenas distâncias (inferior a 2,85 Å).

O maior gap de energia é apresentado também pela interação da face pentagonal interagindo com o anel central do polímero, independente dos complexos (*P3HT*/ C_{60} ou *P3HT*/ C_{70}). Lembramos também que o gap diminui à medida que há aumento da distância de interação.

Os dois complexos mostraram a sobreposição dos orbitais de fronteira, e então analisamos a possibilidade da transferência de carga. Ao quantificá-las, para o complexo formada com o C_{60} , essa transferência é maior para a configuração da face pentagonal do C_{60} interagindo com o polímero. Já para o complexo formada com o C_{70} , a maior transferência de carga se dá na interação do polímero com a face hexagonal presente na região equatorial deste

fulereno, embora o momento de dipolo maior se dá para a face pentagonal.

Em se tratando do momento de dipolo (MD), para os dois complexos analisados, o maior MD ocorre quando há interação com a face pentagonal dos fulerenos. Quando a interação ocorre entre $P3HT-C_{60}$, temos que quanto maior a transferência de carga, maior o momento de dipolo. Em se tratando da interação entre $P3HT-C_{70}$, temos uma inversão quanto à transferência de carga e momento de dipolo, uma vez que o maior MD não está associado à maior transferência de carga. Isso nos leva a crer que essa diferença esteja relacionada com a geometria da molécula do C_{70} , e não apenas considerando que o momento de dipolo, neste caso, seja apenas uma relação entre as distâncias entre os complexos e a transferência de carga no estado fundamental. Existe a contribuição da polarização.

Com a nossa simulação confirmamos que o complexo $P3HT + C_{60}$ apresenta resultados importantes para a composição de uma heterojunção de células solares [102]. Mostramos que, mantendo o P3HT e trocando o C_{60} pelo C_{70} , obtivemos uma maior transferência de carga e um maior momento de dipolo. De acordo com o modelo escolhido para justificar a dissociação do exciton (modelo de Arkhipov), a presença do momento de dipolo é que possibilita a separação da partícula-buraco. Sendo assim, como a molécula do C_{70} apresenta um momento de dipolo maior, provavelmente, tenha uma eficiência melhor que o C_{60} na dissociação do exciton na interface e, de acordo com dados experimentais, por comunicação privada, foi confirmado o nosso resultado, o que nos leva a crer que o C_{70} como integrante de uma heterojunção, seja mais satisfatório na constituição dos dispositivos fotovoltaicos, além do que, apresenta uma faixa de absorção melhor no espectro visível.

Capítulo 5

Resultados para fulerenos e nanofitas de grafeno passivadas com átomos de hidrogênio

Neste capítulo, apresentaremos os resultados das nanofitas de carbono puras (passivadas somente com átomos de hidrogênio) interagindo com fulerenos (C_{60} e C_{70}), a fim de avaliarmos, através das suas estruturas eletrônicas, a possibilidade dessas nanofitas serem empregadas como heterojunções em células fotovoltaicas.

Pelo fato de analisarmos estruturas com maior quantidade de átomos, se comparadas às estruturas analisadas no capítulo anterior, fez-se necessário uma metodologia que reduzisse a demanda computacional. Assim, para a otimização das estruturas, utilizamos o método DFTB (veja Apêndice C). Essa otimização foi realizada em duas etapas, onde primeiramente otimizamos as estruturas isoladas e em seguida realizamos com as estruturas juntas (aproximadas). Após a otimização, utilizamos o método TFD para fazer a análise das estruturas eletrônicas. O funcional escolhido é um funcional híbrido (B3LYP) com uma base 3 – 21G. Para os nossos cálculos de estrutura eletrônica utilizamos o pacote GAMESS (*General Atomic and Molecular Electronic Structure System*) [81] e para quantificar a fração de carga transferida da molécula doadora para a aceitadora usamos o programa AOMIX [92, 93]. As figuras foram geradas usando o programa MacMolPlt [104].

5.1 Nanofitas de grafeno passivadas com átomos de hidrogênio

5.1.1 Tamanho das nanofitas

Apresentaremos duas nanofitas com geometrias e tamanhos diferentes. Isso se deve ao fato de que a única fita do tipo *armchair* e semicondutora que conseguimos otimizar foi uma fita muito pequena, uma vez que o caráter metálico se apresenta para pequenas variações quanto ao tamanho da nanofita. Para garantirmos que os nossos resultados não teriam alguma influência devido a uma interação com as bordas, simulamos uma fita maior, semelhante a apresentada na Ref. [105]. Por simplicidade, trataremos a nanofita menor como NF1, enquanto a maior será referida como NF2 (ver figura 5.1).

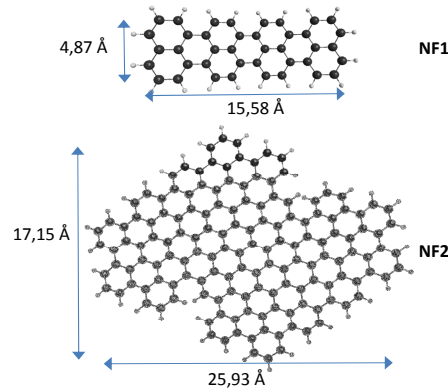


Figura 5.1: *Dimensões das nanofitas de carbono utilizadas neste trabalho. NF1 se refere à nanofita pequena e NF2 à nanofita grande.*

Feita uma otimização isolada de cada nanofita, a nanofita menor NF1 apresentou um gap de energia de 1,74 eV com distâncias interatômicas de aproximadamente 1,43 Å. Já para a nanofita grande NF2, o gap é de 1,58 eV e distâncias interatômicas de aproximadamente 1,44 Å. De acordo com a Ref. [105], o gap de energia apresentada para a nanofita NF2 é de 1,43 eV, porém esse cálculo foi realizado fazendo uso de outro funcional (WB97XD)¹.

¹Funcional híbrido que considera interações de longo alcance e que inclui um modelo empírico de correção de dispersão no algoritmo. Ref.[106]

Fizemos simulações com nanofitas maiores e comprovamos que com o aumento do tamanho da nanofita, os valores dos gaps obtidos vem ao encontro dos resultados esperados, pois a medida que a nanofita tende a uma rede de grafeno, o seu gap tende a zero [66, 107].

Nas seções seguintes, serão mostrados cada tipo de fita (NF1 e NF2) interagindo primeiramente com o C_{60} e em seguida com o C_{70} . Para cada nanofita, o fulereno está em duas posições diferentes (extremidade e centro) a fim de evitarmos quaisquer dúvidas dos resultados quanto as interações com as bordas. Esclarecemos aqui que, como a otimização é feita através do método DFTB, as estruturas estão livres para se posicionarem, uma sobre a outra, de forma que o sistema fique com a menor energia.

5.2 Nanofita NF1 + C_{60}

Como explicado anteriormente, simulamos o fulereno sobre a rede NF1 em duas posições diferentes, como exibida na figura 5.2. Na nossa notação, consideraremos a NF1-Ext quando o fulereno posicionado sobre uma das extremidades da nanofita (figura 5.2 a)), enquanto que NF1-Ct será a indicação para o fulereno ocupando a posição central (conforme ilustrado na figura 5.2 b)).

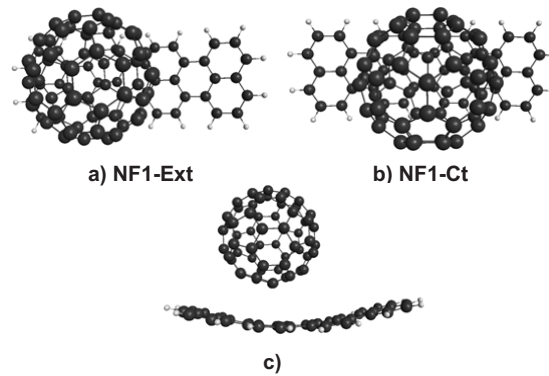


Figura 5.2: *Vista superficial do C_{60} sobre a nanofita NF1. Em (a), o C_{60} está posicionado na extremidade da nanofita enquanto que em (b) o C_{60} está posicionado no centro. Em (c) temos a vista lateral do complexo, enfatizando a curvatura sofrida pela nanofita após a otimização do complexo.*

Após a otimização de cada uma das configurações acima citadas, o fulereno e a rede ficaram a uma distância de 3,2 Å na extremidade (NF1-Ext) e 3,1 Å para o C₆₀ na posição central da nanofita (NF1-Ct). As distâncias entre os átomos da rede sofreram pequenas alterações, apenas na região onde aparece a curvatura da rede (ver figura 5.2 c)). Essa curvatura é determinada pelas interações $\pi - \pi$ entre o fulereno e a fita [105].

Para visualizarmos a interação entre os orbitais ocupados e desocupados do complexo, fizemos os gráficos da distribuição espacial dos orbitais de fronteira do complexo formado pela nanofita e C₆₀, exibidos na figura 5.3. Através deles, é possível ver que o orbital HOMO é formado predominantemente pela nanofita enquanto que o orbital LUMO é formado, em sua maioria, pela molécula do C₆₀. Essa distribuição espacial, visível nas duas configurações (NF1-Ext e NF1-Ct), evidencia uma pequena formação de estados híbridos na região onde ocorre a interação entre a nanofita e a molécula do C₆₀, mostrando a possibilidade de existir uma transferência de cargas entre a fita e o fulereno.

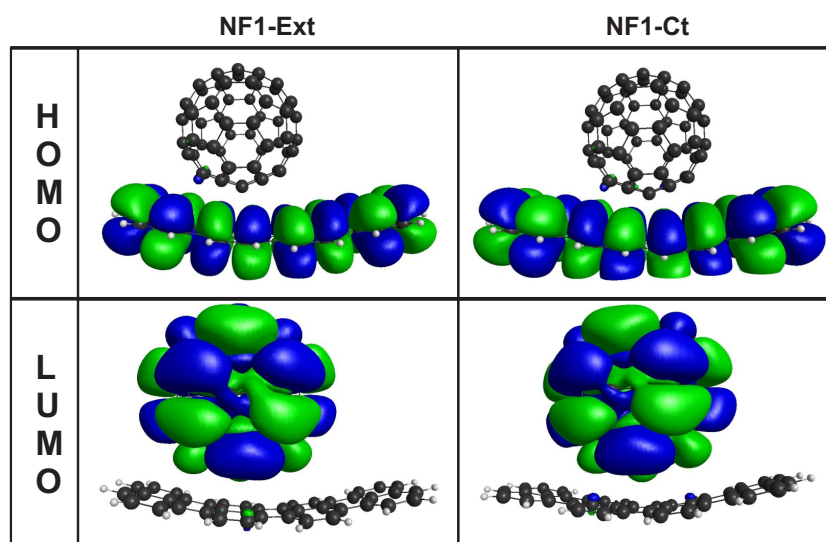


Figura 5.3: Distribuição espacial dos orbitais HOMO e LUMO do complexo NF1 + C₆₀, para um isovalor igual a 0,005. NF1-Ext e NF1-Ct se refere, respectivamente, ao C₆₀ posicionado na extremidade e no centro da nanofita.

O gap de energia mostrado pela estrutura da nanofita menor interagindo com o C₆₀ na extremidade (NF1-Ext) é de 1,14 eV. Porém, para C₆₀ posici-

onado no centro da nanofita (NF1-Ct), o gap é de 1,17 eV.

Na figura 5.4 mostramos o nível de energia dos orbitais de fronteira. Como o orbital LUMO do complexo C_{60} é formado majoritariamente pelo LUMO da molécula do C_{60} , temos que o LUMO das estruturas NF1-Ext e NF1-Ct tiveram, respectivamente, um aumento de 0,24 eV e 0,27 eV.

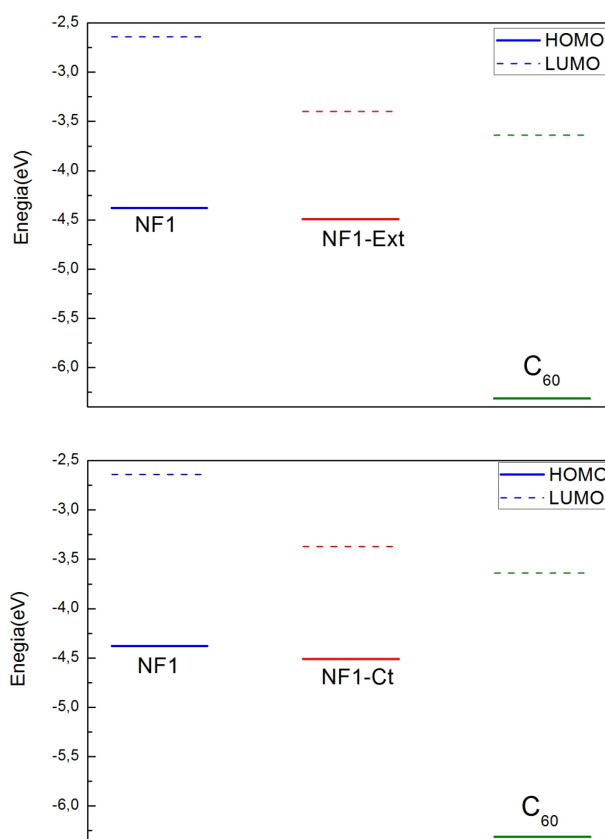


Figura 5.4: Níveis de energia do orbital HOMO e LUMO. NF1 representa a nanofita menor e NF1-Ext o complexo formado pela nanofita menor com o C_{60} posicionado na extremidade dessa nanofita. NF1-Ct é o complexo formado pela nanofita menor com o C_{60} posicionado no seu centro.

Fazendo uso do método CDA, que analisa a contribuição dos orbitais ocupados e não ocupados do C_{60} e da nanofita na formação dos orbitais de fronteira, quantificamos a contribuição percentual de cada sistema do complexo para a formação dos orbitais de fronteira. Para o caso NF1-Ext, temos 99,2% da contribuição da nanofita na formação do HOMO, enquanto que o LUMO tem a contribuição de 99,0% da molécula do C_{60} . Para a

configuração NF1-Ct, temos 99,0% da nanofita contribuindo para a formação do HOMO e para a formação do LUMO, há a contribuição de 98,9% do C_{60} . Esses resultados indicam que a maior hibridização ocorre quando o C_{60} está posicionado no centro da nanofita NF1.

Como as estruturas apresentam uma pequena hibridização dos orbitais, encontramos uma transferência de carga elementar de apenas 0,028 e para a configuração NF1-Ext e 0,033 e para a configuração NF1-Ct. Essa transferência de carga que ocorre da nanofita (NF1) para o fullereno, faz com que o polímero fique parcialmente positivo e o C_{60} , parcialmente negativo. Sendo assim, o momento de dipolo tem orientação do C_{60} para a nanofita (NF1), como ilustra a figura 5.5. Os módulos são, respectivamente iguais a 1,55 D e 1,59 D para as configurações NF1-Ext e NF1-Ct.

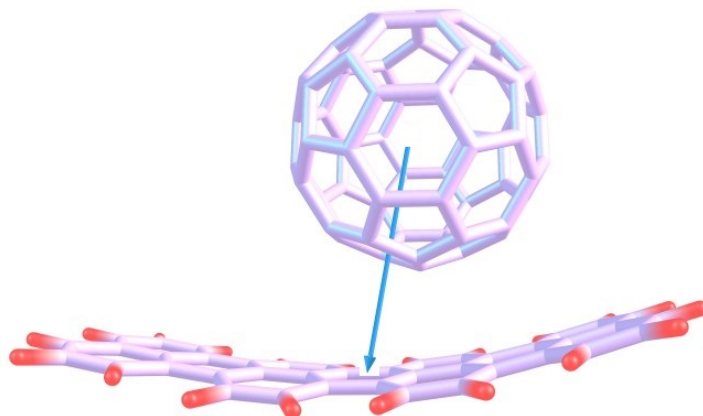


Figura 5.5: *Orientação do vetor momento de dipolo resultante da interação entre a molécula do C_{60} e a nanofita NF1.*

Aqui é importante lembrar que o resultado da transferência de carga e a magnitude do dipolo são comparáveis com o que ocorre entre a molécula do P3HT e a molécula do C_{60} para a distância de 3,5 Å.

5.3 Nanofita NF2 + C_{60}

Para verificar uma possível influência do tamanho da rede nos resultados, simulamos a nanofita maior NF2 (figura 5.1) interagindo com a molécula do

C_{60} . Sobre a nanofita NF2, simulamos o C_{60} em uma das suas extremidades e em outra situação, simulamos o C_{60} na região central. Para facilitar a notação, chamaremos de NF2-Ext o C_{60} posicionado em uma das extremidades da nanofita, enquanto que para o C_{60} posicionado na região central, denominaremos NF2-Ct, como sugere a figura 5.6.

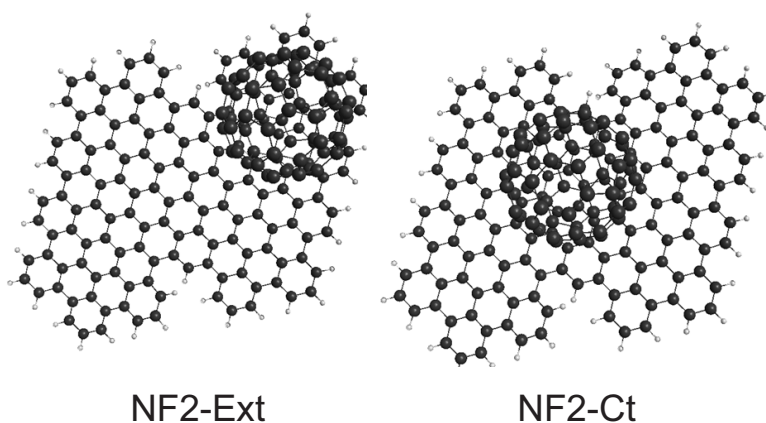


Figura 5.6: *Visualização superficial da posição do C_{60} interagindo com a nanofita maior (NF2). NF2-Ext se refere ao C_{60} posicionado na extremidade da nanofita, enquanto NF2-Ct se refere ao C_{60} posicionado na região central da nanofita.*

A simulação é iniciada com a otimização do complexo. O resultado dessa otimização, apresentou a distância entre o o fullereno e a nanofita de 4,0 Å para as duas configuração. Comparando as distâncias entre o C_{60} e as nanofitas menor (NF1) e maior (NF2), tem-se que, o aumento da nanofita provoca um afastamento entre o C_{60} e as nanofitas. Isso é ocasionado, possivelmente, pela diferença de eletronegatividade entre o hidrogênio e o carbono da nanofita. Como o hidrogênio ficará parcialmente positivo, polarizará o fullereno. Na rede maior, esses hidrogênios estarão em média mais afastados, o que diminui a polarização e consequentemente a aproximação entre os mesmos.

A curvatura acentuada, presente na nanofita anteriormente mostrada (NF1), aparece nesta nanofita (NF2) de forma discreta, pelo fato de que, com o aumento do tamanho da nanofita, as ligações do tipo σ , agora em maior quantidade, aumentam a sua rigidez. Nas bordas, em locais onde os hidrogênios estão próximos, aparecem pequenas torções, provavelmente pelas repulsões que ocorrem entre os mesmos.

O valor do gap de energia encontrado para o complexo NF2-Ext é igual a 1,11 eV enquanto que para o complexo NF2-Ct é de 1,20 eV.

Na análise dos orbitais de fronteira (ver figura 5.7), o HOMO do complexo é essencialmente confinado na nanofita enquanto o LUMO se concentra no fulereno. Esse comportamento é semelhante aos orbitais de fronteira do C₆₀ e a nanofita menor (NF1).

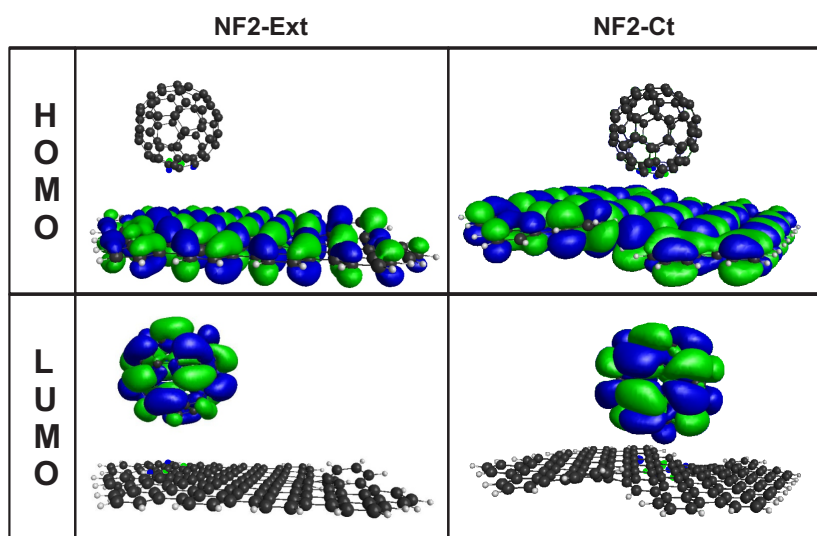


Figura 5.7: Distribuição espacial dos orbitais HOMO e LUMO dos complexos NF2-Ext e NF2-Ct. Isovalor de 0,005.

Através do método CDA, calculamos a porcentagem de cada orbital na formação do complexo. Para a configuração NF2-Ext, o HOMO é formado 99,8 % pelo HOMO da rede NF2 enquanto que o LUMO tem 99,9 % do LUMO de C₆₀. Para a configuração NF2-Ct, o HOMO é formado 99,8 % pelo HOMO da rede NF2 enquanto que o LUMO tem 99,3 % do LUMO de C₆₀, mostrando uma hibridização maior quando o C₆₀ está no centro da nanofita.

Comparando os valores dos níveis de energias calculados entre as moléculas isoladas e do complexo, o nível de energia LUMO do C₆₀ é deslocado para cima em energia por cerca de 0,22 eV e 0,31 eV, respectivamente, para as configurações NF2-Ext e NF2-Ct. Já o nível de energia HOMO sofreu um deslocamento para baixo de 0,02 eV, para as duas configurações. Essas mudanças nos níveis, causadas por interações que ocorrem entre o C₆₀ podem

ser visualizadas através da figura 5.8.

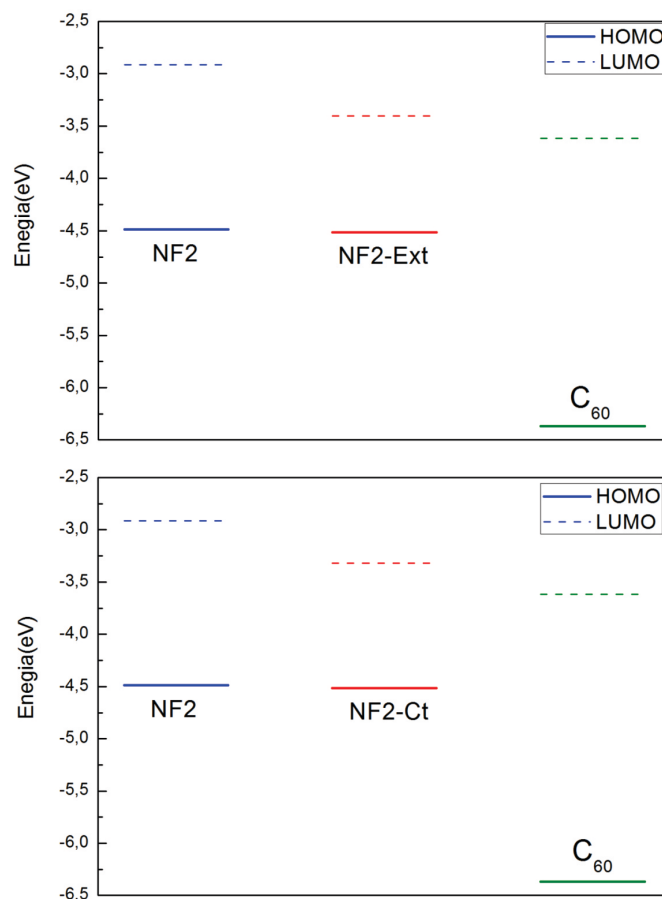


Figura 5.8: Níveis de energia dos orbitais *HOMO* e *LUMO*. NF2 representa a nanofita maior e NF2-Ext o complexo formado pela nanofita maior com o C₆₀ posicionado na sua extremidade. NF2-Ct é o complexo formado pela nanofita maior com o C₆₀ posicionado no centro dessa nanofita.

A transferência de carga elementar apresentada para a configuração NF2-Ext foi de apenas 0,001 *e*, enquanto que a configuração NF2-Ct apresentou uma transferência de 0,005 *e*, no estado fundamental. Embora a transferência de carga tenha sido pequena, a configuração NF2-Ext apresentou o momento de dipolo de módulo igual a 0,89 D. Já a configuração NF2-Ct, tem um momento de dipolo de 1,05 D. O momento de dipolo das duas estruturas estão ilustrados na figura 5.9. Aqui, os resultados comprovam que quanto maior a transferência de carga elementar, maior o momento de dipolo.

Porém, há que se considerar que o dipolo não é o resultado apenas decorrente da transferência de carga. Existe também uma contribuição da polarização da nanofita e do fulereno para esse dipolo.

Ao compararmos a transferência de carga entre o C_{60} e as diferentes nanofitas, temos que, devido a maior distância entre o C_{60} e a nanofita NF2, houve a menor transferência de cargas elementares.

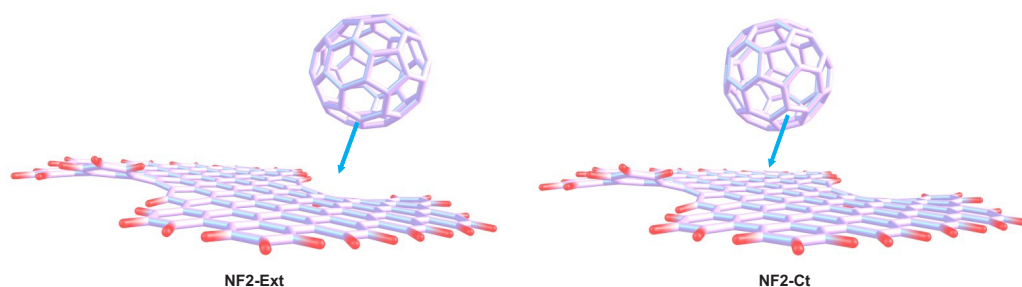


Figura 5.9: Vetor momento de Dipolo (em azul) apontando do aceitador para o doador de elétrons. NF2-Ext se refere à estrutura em que o C_{60} está posicionado em uma das extremidades da nanofita e NF2-Ct para a interação do C_{60} com a parte central da nanofita.

5.4 Comparação entre as nanofitas NF1 e NF2 na presença do C_{60}

De acordo com o tamanho das nanofitas passivadas com átomos de hidrogênio, aqui analisadas, quanto maior elas forem, menos a molécula do C_{60} se aproxima delas. Isso se deve ao fato de que, devido a diferença de eletronegatividade entre o hidrogênio e o carbono da nanofita, os hidrogênios parcialmente positivos, em nanofitas menores, estão mais próximos ao fulereno, o que aumenta a polarização, fazendo com que eles se aproximem da nanofita.

Na representação dos orbitais de fronteira, para os dois tipos de nanofitas testadas, a formação do HOMO do complexo tem a maior contribuição da nanofita enquanto que, na formação do LUMO, a maior contribuição vem do C_{60} . Ao quantificarmos a contribuição de cada componente para a formação dos orbitais de fronteira, temos percentualmente, a maior hibridização dos

orbitais para o caso da nanofita menor (NF1), tendo como justificativa, a menor distância entre o C_{60} e a nanofita menor.

O cálculo da transferência de cargas mostrou que, a maior transferência ocorre em nanofitas pequenas, sendo que, quanto maior a transferência, maior a contribuição para o momento de dipolo, embora exista ainda uma contribuição da polarização. Essa contribuição tende a ser maior para a nanofita maior devido a maior quantidade de hidrogênios nas bordas.

Comparando os níveis de energia do HOMO e LUMO de cada estrutura separadamente com os níveis de energias do complexo (veja as figuras 5.4 e 5.8), pode-se ver que para os dois tipos de redes, o nível da energia do LUMO do doador é mais elevado do que o nível da energia do LUMO do aceitador. A diferença entre esses níveis favorece a transferência de elétrons para o aceitador quando a nanofita é fotoexcitada. A análise da diferença entre o HOMO das nanofitas e o HOMO do complexo mostra uma pequena barreira. Essa barreira de energia contribui para que o buraco fique preso no doador, e assim facilite a dissociação do exciton. Também, para as duas nanofitas, temos uma diferença de níveis entre o o HOMO do doador e o LUMO do complexo, que dificulta uma possível recombinação do buraco com o elétron. O dipolo presente também dificulta a recombinação, que de acordo com o modelo de Arkhipov, é fundamental para que ocorra a dissociação do exciton.

Na análise geral, o maior contraste entre os resultados obtidos entre as duas nanofitas, refere-se à quantidade da transferência de cargas, sendo o maior resultado pertencente à menor nanofita. Não foi possível comparar esses resultados com a referência [105], uma vez que, embora tenham feito uma análise da nanofita com o C_{60} , dele utilizamos apenas a sugestão da nanofita, pois o enfoque daquela pesquisa é diferente do aqui apresentado.

Com esses resultados, temos que o tamanho da rede influenciou na transferência da carga elementar, sendo maior na rede menor (NF1). Assim, temos que as nanofitas passivadas com átomos de hidrogênio, podem servir de doadoras num sistema de células solares.

Após compararmos a interação da molécula do C_{60} com as duas redes diferentes, simulamos a rede maior (NF2), na presença do C_{70} . O objetivo é avaliarmos se, na presença do C_{70} , as nanofitas também podem servir de

doadoras em células solares.

5.5 Nanofita NF2 + C_{70}

Nesta seção, apresentamos a nanofita maior (NF2) interagindo com a molécula de C_{70} , a fim de compararmos os resultados com os resultados da interação da mesma nanofita com a molécula de C_{60} .

As simulações seguem a mesma metodologia apresentada nas seções anteriores deste capítulo. Otimizamos o complexo com o método DFTB e em seguida, para o cálculo das estruturas eletrônicas, usamos o método TFD. A molécula do C_{70} também foi simulada, sobre a nanofita, em duas posições diferentes: uma próxima à extremidade e outra sobre o centro da nanofita, como ilustra a figura 5.10. É importante lembrar que o uso do método DFTB para a otimização, permite que cada uma das estruturas se posicione diante da outra de forma que seja para configurar a menor energia do sistema e por isso, não fazemos a análise das faces do C_{70} interagindo com a nanofita, como foi realizado no capítulo anterior.

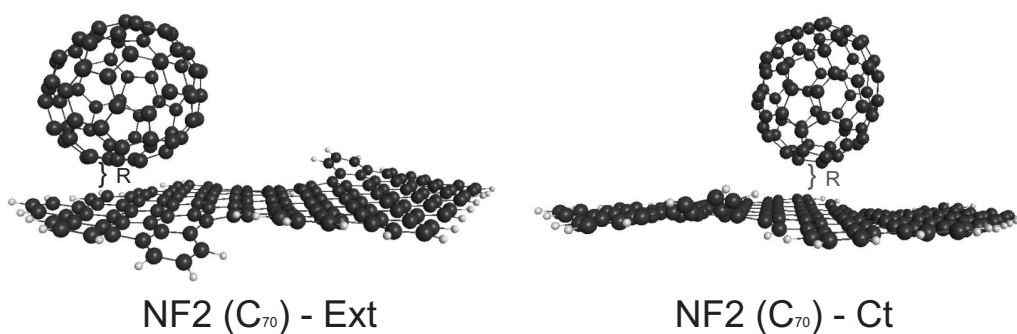


Figura 5.10: *Interação entre o C_{70} e a nanofita. À esquerda temos o C_{70} interagindo com a extremidade da nanofita (NF2(C_{70})-Ext) e à direita, a interação com a região central da nanofita (NF2(C_{70})-Ct). R se refere à distância entre as estruturas.*

Para simplificarmos a notação desta seção, usamos a mesma nomenclatura da nanofita grande (NF2) seguido pela molécula utilizada (C_{70}). Assim, Chamamos de NF2(C_{70})-Ext a estrutura em que o C_{70} está posicionado em uma das extremidades da nanofita e NF2(C_{70})-Ct para a interação do C_{70}

com a parte central da nanofita.

Após a otimização, percebeu-se que a rede, interagindo com o C₇₀, apresenta torções nas regiões onde os hidrogênios estavam bastante próximos, provocadas pelas repulsões entre os mesmos. Em se tratando do complexo, a distância entre os mesmos (nanofita + C₇₀) tem valores iguais a 3,1 Å para o C₇₀ posicionado na extremidade da nanofita, e 3,4 Å para o C₇₀ ocupando a região central. Comparando a distância da molécula do C₆₀ e do C₇₀ em relação a nanofita NF2, temos que a distância do C₇₀ é menor, possivelmente devido à maior polarizabilidade desta molécula. Pelo fato dos hidrogênios da nanofita estarem parcialmente positivos, há a polarização a molécula do C₇₀, o que ocasionará uma atração entre os mesmos. Devido a menor simetria da molécula, ocasionada pelo aumento de átomos, a molécula do C₇₀ sofrerá uma atração maior, quando comparada com a molécula do C₆₀.

Na figura 5.11 temos os orbitais de fronteira HOMO e LUMO do complexo. Através deles podemos ver a hibridização dos orbitais, que ocorrem na região de interação entre as estruturas. O HOMO é composto predominantemente pela nanofita, enquanto que para o LUMO, predomina os orbitais originários do C₇₀.

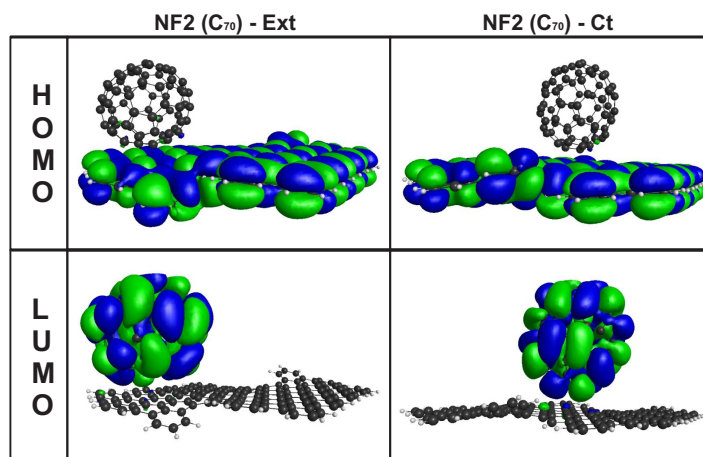


Figura 5.11: Distribuição espacial dos orbitais HOMO e LUMO da interação nanofita com C₇₀. NF2(C₇₀)-Ext se refere à estrutura em que o C₇₀ está posicionado em uma das extremidades da nanotira e NF2(C₇₀)-Ct para a interação do C₇₀ com a parte central da nanofita. Figura gerada com isovalor igual a 0,005.

Através dessa figura 5.11 é possível ver a formação dos orbitais HOMO e LUMO do complexo. Através do método CDA, quantificamos a contribuição percentual de cada elemento da estrutura na formação dos orbitais de fronteira do complexo. Temos que, para a formação do HOMO do complexo, prevalece os orbitais ocupados da nanofita, enquanto que para a formação do LUMO, há a contribuição predominante dos orbitais desocupados do C₇₀. A mistura dos orbitais ocupados da nanofita com os orbitais desocupados do C₇₀, gera a transferência de carga elementar, que está listada na Tabela 6.1.

	% HOMO	% LUMO	Transferência de carga (e)
	Fita - C ₇₀	Fita - C ₇₀	
NF2(C ₇₀)-Ext	99,8 - 0,2	0,3 - 99,7	0,036
NF2(C ₇₀)-Ct	99,9 - 0,1	0,7 - 99,3	0,018

Tabela 5.1: *Fração percentual dos orbitais da nanofita e do C₇₀ para a formação dos orbitais de fronteira do complexo e a transferência de carga elementar.*

A maior transferência de carga encontrada no complexo NF2(C₇₀)-Ext é decorrente do fato do C₇₀ se aproximar mais da nanofita quando posicionado na extremidade desta, facilitando a “mistura” dos orbitais de cada constituinte do sistema. Os níveis de energia dos orbitais HOMO e LUMO de cada estrutura isolada e do complexo são mostrados na figura 5.12. O gap de energia para o complexo NF2(C₇₀)-Ext é de 1,22 eV e para NF2(C₇₀)-Ct, o gap encontrado é 1,27 eV. Na mesma figura 5.12, verificamos que o orbital HOMO da nanofita em relação ao do complexo NF2(C₇₀)-Ext apresentou um abaixamento de 0,05 eV. Já o HOMO da nanofita em relação ao complexo NF2(C₇₀)-Ct apresentou uma queda de 0,04 eV. Considerando o LUMO da molécula de C₇₀ em relação ao LUMO do complexo NF2(C₇₀)-Ext, houve uma elevação de 0,32 eV, enquanto que o LUMO do C₇₀ em relação ao LUMO do complexo NF2(C₇₀)-Ct sofreu uma elevação de 0,38 eV.

Existe uma correlação entre o grau de hibridização do HOMO e do LUMO do complexo com a variação de energia desses níveis em relação aos respectivos níveis das estrutura isolada. A diferença entre o HOMO do complexo e o HOMO da nanofita é um pouco maior para o complexo NF2(C₇₀)-Ext

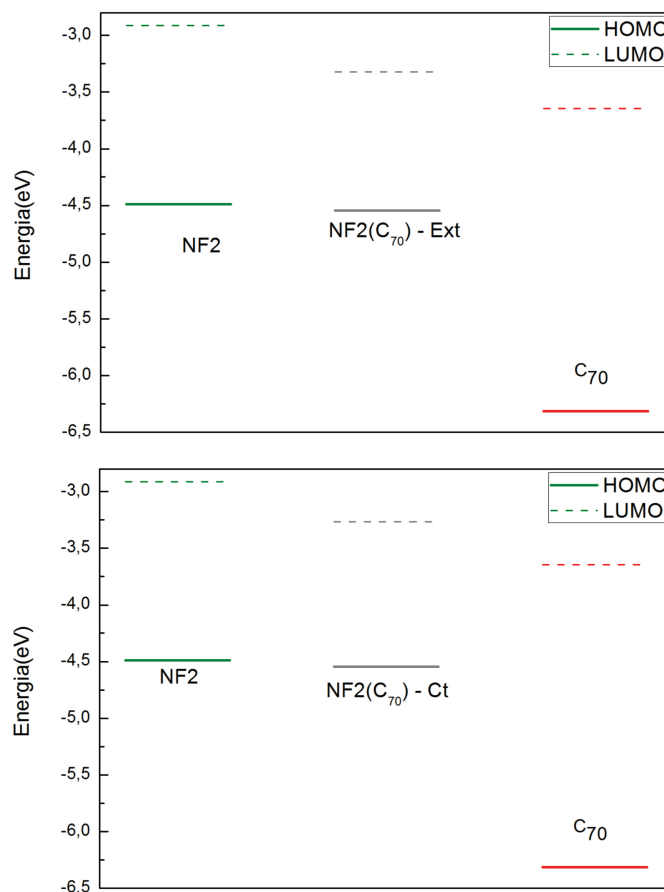


Figura 5.12: *Níveis de energias dos orbitais HOMO e LUMO da nanofita (NF2) e C₇₀ isolados e do complexo NF2(C₇₀)-Ext. e NF2(C₇₀)-Ct.*

(com maior mistura de orbitais). Já a diferença entre o LUMO do complexo e o LUMO do fulereno, é muito maior para o complexo NF2(C₇₀)-Ct (com maior mistura de orbitais para o LUMO desse complexo).

Ainda de acordo com essa figura 5.12, temos que, o nível dos LUMOs do doador (nanofita) acima do nível do aceitador, o que favorece, após a excitação, uma transferência do elétron para o LUMO do complexo (nanofita + C₇₀). Já o decaimento do nível do orbital HOMO do complexo, gera uma barreira, o que favorece a retenção do buraco na nanofita.

A formação de orbitais híbridos levou a uma transferência de carga elementar, sendo a interação do C₇₀ na extremidade, ocasionando o dobro da transferência de carga em relação a sua interação com o centro da nanofita.

As transferências de cargas, com seus valores mostradas na Tabela 5.1, geram momentos de dipolos de 2,89 D e 2,12 D, com seus vetores apontando sempre do receptor de cargas (C₇₀) para o doador de cargas (nanofita), como esquematizado na figura 5.13. Esses resultados estão de acordo com o modelo assumido por Arkipov [34], uma vez que, para maior transferência de carga temos um maior momento de dipolo, o que contribui para uma maior dissociação dos excitons.

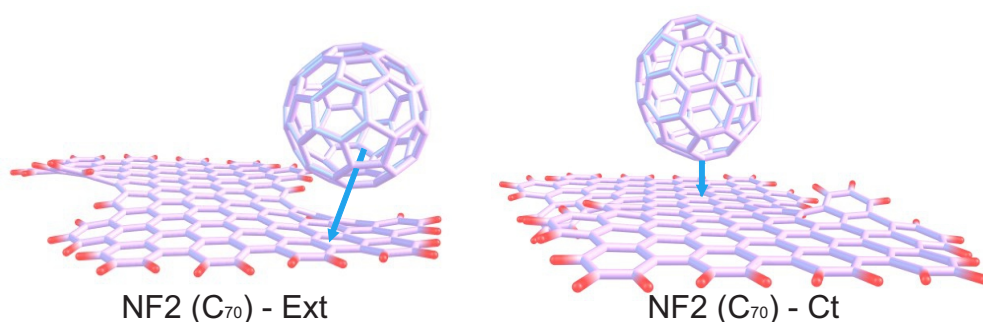


Figura 5.13: Vetor momento de dipolo (em azul) apontando do receptor para o doador de elétrons. NF2(C₇₀)-Ext se refere à estrutura em que o C₇₀ está posicionado em uma das extremidades da nanotira e NF2(C₇₀)-Ct para a interação do C₇₀ com a parte central da nanofita.

5.6 Comparações entre NF2 + C₆₀ e NF2 + C₇₀

Na comparação da distância de equilíbrio entre a nanofita (NF2) e os fulerenos C₆₀ e C₇₀, há uma maior distância entre os mesmos quando ocorre a interação da nanofita com o C₆₀. Isso sugere que a geometria da molécula do C₇₀ favorece a uma maior interação eletrônica com a nanofita, ou seja, a polarizabilidade da molécula do C₇₀, por ser maior, quando próxima ao hidrogênio das bardas, se aproxima da nanofita.

Para as duas interações analisadas com a mesma nanofita (NF2), a formação dos orbitais de fronteira mostraram que, para a formação do HOMO do complexo, a contribuição em maior escala é da nanofita, enquanto que para a formação do LUMO do complexo, temos a predominância do LUMO do fullereno (C₆₀ ou C₇₀).

Os gráficos dos níveis de energias, das duas estruturas analisadas (nanofita + C_{60} ou C_{70}), o HOMO e LUMO das espécies isoladas e do complexo indicam que o exciton, formado na nanofita, encontraria um alinhamento energético favorável à transferência do elétron para o LUMO do complexo. Já o nível energético do HOMO da nanofita e do complexo indicam que o buraco formado permanece na nanofita.

A hibridização dos orbitais de fronteira, na interação da nanofita com a molécula do C_{70} é um pouco superior em relação à interação da nanofita com a molécula do C_{60} . Essa maior hibridização para o C_{70} ocorre pelo fato da distância de interação ser menor para esse fullereno.

A molécula do C_{70} interagindo com a nanofita apresenta uma maior transferência de carga e consequentemente um maior momento de dipolo. O maior momento de dipolo para o C_{70} é maior porque os efeitos de polarização são maiores para essa molécula, assim, com um momento de dipolo maior, teremos uma maior eficiência na dissociação dos excitons, conforme a teoria de Arkhipov.

5.7 Considerações finais

Neste capítulo mostramos dois tipos diferentes de nanofitas interagindo com a molécula do C_{60} . Os resultados indicam que o tamanho da nanofita influencia na transferência de cargas. Assim, da interação entre a nanofita pequena (NF1) e o C_{60} , obtivemos a maior hibridização dos orbitais, o maior momento de dipolo e consequentemente a maior transferência de carga. Esses resultados se devem a maior interação eletrostática entre o C_{70} e os hidrogênios das bordas.

Utilizando a nanofita maior, simulamos o C_{60} sobre a mesma. Como a molécula de C_{70} também tem sido de interesse para células solares, resolvemos simular o C_{70} sobre a mesma nanofita (NF2). Assim, na comparação dos resultados, temos a indicação de que a molécula do C_{70} , interagindo com a nanofita, é a que apresenta uma maior transferência de carga e gera um maior momento de dipolo, o que provavelmente contribui para a maior dissociação dos excitons.

Os resultados aqui apresentados não possuem dados na literatura para

comparações. Embora na Ref. [105] seja apresentada a interação da nanofita com a molécula do C_{60} , o enfoque é dado para outros resultados. Assim, a nossa contribuição, em relação à molécula do C_{60} , é dada através dos cálculos realizados para a análise da hibridização do complexo, a quantificação da transferência de carga e do momento de dipolo. Em relação à molécula do C_{70} , não encontramos na literatura nenhum resultado da interação desta molécula com uma nanofita.

Capítulo 6

Resultados para fulerenos e nanofitas oxidadas

Neste capítulo, as nanofitas analisadas estão oxidadas com o grupo funcional -OH. Escolhemos a princípio esse grupo funcional pelo fato de ser apresentado pela literatura como o grupo mais favorável, energeticamente, a oxidar uma nanofita [108]. Assim, aqui apresentaremos os resultados das interações dos fulerenos C_{60} e C_{70} com essas nanofitas oxidadas. Neste capítulo também otimizamos o complexo (nanofitas + fulerenos) através do método DFTB. Para a análise das suas estruturas eletrônicas, usamos o método TFD com o funcional B3LYP e uma base 3 – 21G.

6.1 Nanofitas oxidadas

Na tentativa de melhorar a eficiência das nanofitas como doadoras de elétrons, simulamos a oxidação das nanofitas apresentadas no capítulo anterior. Primeiramente selecionamos o grupo funcional que entraria no lugar dos hidrogênios das bordas. Escolhemos o grupo funcional -OH, pois na presença de água e oxigênio, esse grupo químico é o que mais se apresenta no grafeno oxidado [109].

Neste capítulo, iremos trabalhar com três nanofitas diferentes. A nanofita pequena terá as suas bordas oxidadas apenas nas duas extremidades menores. Na outra configuração da nanofita pequena, todas as suas bordas

estão oxidadas. Também trabalharemos a nanofita grande, que terá o grupo funcional em todas as suas bordas. Notaremos por NFO-1 a nanofita menor possuindo o -OH apenas nas extremidades menores. A nanofita pequena com o -OH por todas as laterais, será chamada de NFO-2. A nanofita maior, oxidada, será referida como NFO-3, de acordo com a Figura 6.1.

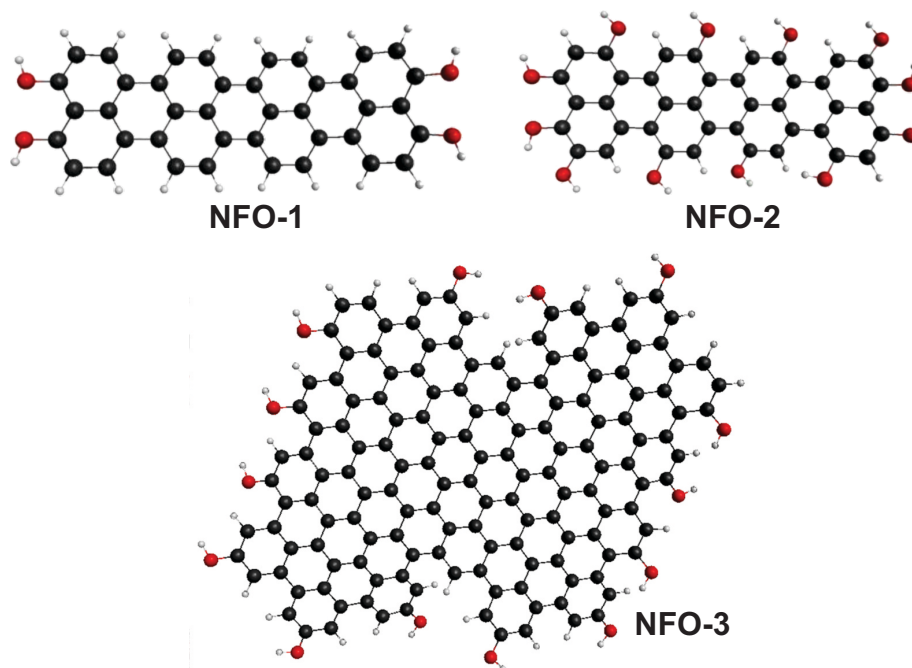


Figura 6.1: *NFO-1-Nanofita da esquerda com o grupo funcional apenas em suas larguras. NFO-2 é a Nanofita da direita com grupo funcional em todas as suas laterais e na figura abaixo, temos a nanofita maior oxidada NFO-3.*

Após a otimização, as nanofitas NFO-1 e NFO-2 passaram a ter um gap respectivamente iguais a 1,69 eV e 1,71 eV, diminuindo em relação a rede não oxidada (1,74 eV). Já a rede grande, não apresentou alteração no gap de energia, mantendo o gap de 1,58 eV (analisadas com mais detalhes nas seções seguintes). As nanofitas NFO-1 e NFO-2 apresentaram torções em suas bordas porém, as distâncias interatômicas sofreram mínimas alterações.

Apresentaremos agora as interações da molécula C_{60} com as nanofitas NFO-1 e NFO-2.

6.2 C_{60} interagindo com as nanofitas NFO-1 e NFO-2

Como feito anteriormente, simulamos o C_{60} ocupando tanto a parte central quanto uma parte lateral da nanofita, como mostra a Figura 6.2. Para a nanofita NFO-1 com o C_{60} na extremidade, chamaremos de NFO-1-Ext, enquanto que para o C_{60} sobre a parte central da nanofita, chamaremos de NFO-1-Ct. Da mesma forma, para a nanofita NFO-2, chamaremos de NFO-2-Ext para o C_{60} posicionado sobre a sua extremidade e para o C_{60} posicionado sobre a sua parte central chamaremos de NFO-2-Ct. As estruturas são apresentadas na Figura 6.2.

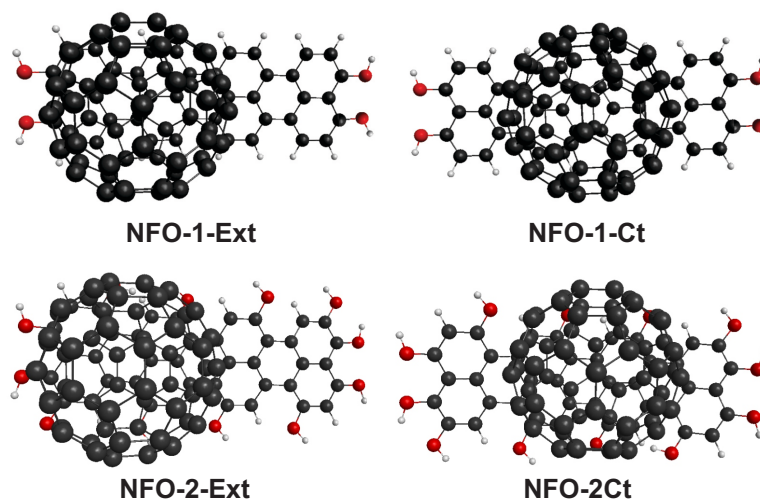


Figura 6.2: Vista superior das interações das nanofitas com a molécula do C_{60} . *NFO-1-Ext* se refere à interação da nanofita NFO-1 com o C_{60} na extremidade. *NFO-1-Ct* é a parte central da nanofita interagindo com o C_{60} . A nanofita NFO-2 interagindo com o C_{60} posicionado sobre a sua extremidade é chamado de *NFO-2-Ext* e para o C_{60} posicionado sobre a sua parte central, se refere ao *NFO-2-Ct*.

Quando o C_{60} está posicionado na região central e nas extremidades da rede NFO-1, a distância que os separa é de 3,2 Å, enquanto que para essas posições do C_{60} sobre a nanofita e a nanofita NFO-2, a distância é de 3,1 Å, não havendo alteração significativa em relação ao caso não oxidado.

A Figura 6.3 nos mostra a distribuição espacial dos orbitais de fronteira

no seu estado fundamental. Através dele, observamos a existência de estados híbridos. Na Tabela 6.1 quantificamos, as contribuições percentual dos

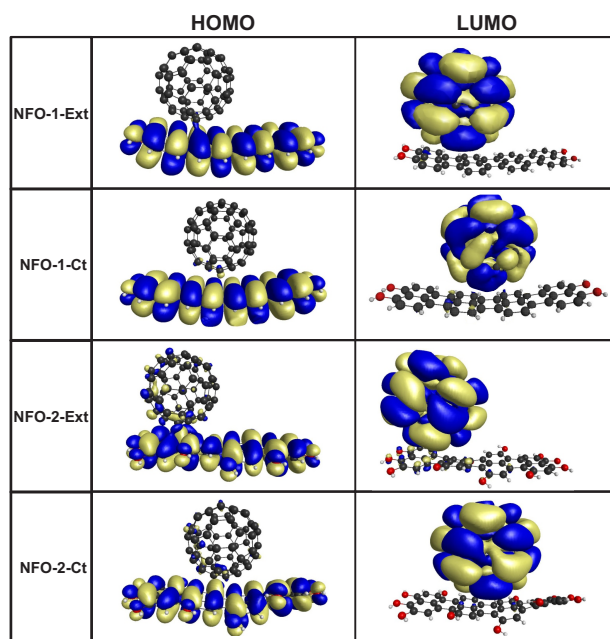


Figura 6.3: *Distribuição espacial dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO. Isovalor: 0,006.*

orbitais ocupados e desocupados do fulereno e da nanofita na formação dos orbitais de fronteira do complexo nanofita oxidada + C_{60} . Esses resultados foram calculados, usando a análise CDA como implementado no pacote AOMIX [93, 94].

Com esses resultados temos que a nanofita com maior número do grupo -OH (NFO-2) apresenta uma maior hibridização dos orbitais. A posição do C_{60} sobre essa nanofita, que contribui para a maior hibridização, é quando a molécula ocupa a sua posição central. Possivelmente, a maior hibridização acontece na região central, porque nela se concentra a maior fração do sistema π delocalizado, uma vez que os grupos -OH na extremidade tendem a destruir a hibridização sp^2 dos carbonos nas bordas.

Também na Tabela 6.1 é possível ver que a transferência de carga aumenta, quando há aumento de grupos -OH na rede. A maior hibridização, pode ser causada pelo fato de que, os orbitais atômicos do oxigênio, contribuem para a formação do HOMO da nanofita, fazendo com que fique

	% HOMO	% LUMO	Transferência de carga (e)
	Fita - C_{60}	Fita - C_{60}	
NFO-1-Ext	99,7 - 0,3	0,1 - 99,9	0,036
NFO-1-Ct	99,6 - 0,4	0,2 - 99,8	0,043
NFO-2-Ext	97,3 - 2,7	0,7 - 99,3	0,093
NFO-2-Ct	97,2 - 2,8	0,8 - 99,2	0,092

Tabela 6.1: *Contribuição percentual dos orbitais da nanofita e do C_{60} para a formação dos orbitais de fronteira do complexo C_{60} + nanofita e a sua transferência de carga elementar.*

energeticamente mais eletronegativo.

O Gráfico 6.4 mostra os níveis de energia dos orbitais HOMO e LUMO das estruturas isoladas e quando estão próximas. O valor da banda proibida para a estrutura NFO-1-Ext é igual a 0,73 eV, enquanto que, para a estrutura NFO-1-Ct, é igual a 0,78 eV. Em se tratando da estrutura NFO-2-Ext, seu gap é igual a 0,46 eV, enquanto que para a estrutura NFO-2-Ct é igual a 0,55 eV. Os valores dos gaps aqui apresentados, são menores em relação às redes não oxidadas, e diminui ainda mais quando temos a molécula do C_{60} posicionado na extremidade. Do Gráfico 6.4 temos que, os níveis de energia do orbital LUMO da nanofita isolada e do complexo formado pela nanofita + C_{60} , são favoráveis à transferência de elétrons. Já os níveis de energia, entre o HOMO da nanofita e o HOMO do complexo NFO-1-Ext, apresenta uma barreira de 0,44 eV, enquanto que, entre o HOMO da nanofita e o HOMO do complexo NFO-1-Ct, apresenta uma barreira de e 0,49 eV. Essas barreiras são maiores, pelo fato do HOMO da nanofita oxidada aumentar a sua energia devido aos orbitais ocupados do oxigênio. Como o nível do orbital LUMO sofre uma variação mínima, a diferença entre o HOMO e o LUMO da nanofita oxidada diminui, como mostrado através da otimização.

Apresentamos agora, o Gráfico 6.5. Ele mostra os níveis de energia dos orbitais HOMO e LUMO do complexo (NFO-2-Ext e NFO-2-Ct) em relação a nanofita NFO-2 e a molécula do C_{60} .

Com a transferência de carga da nanofita para o fullereno, ocorre uma distribuição espacial de cargas positivas na nanofita enquanto que o C_{60} fica com uma distribuição negativa de cargas. Essa separação de cargas faz com

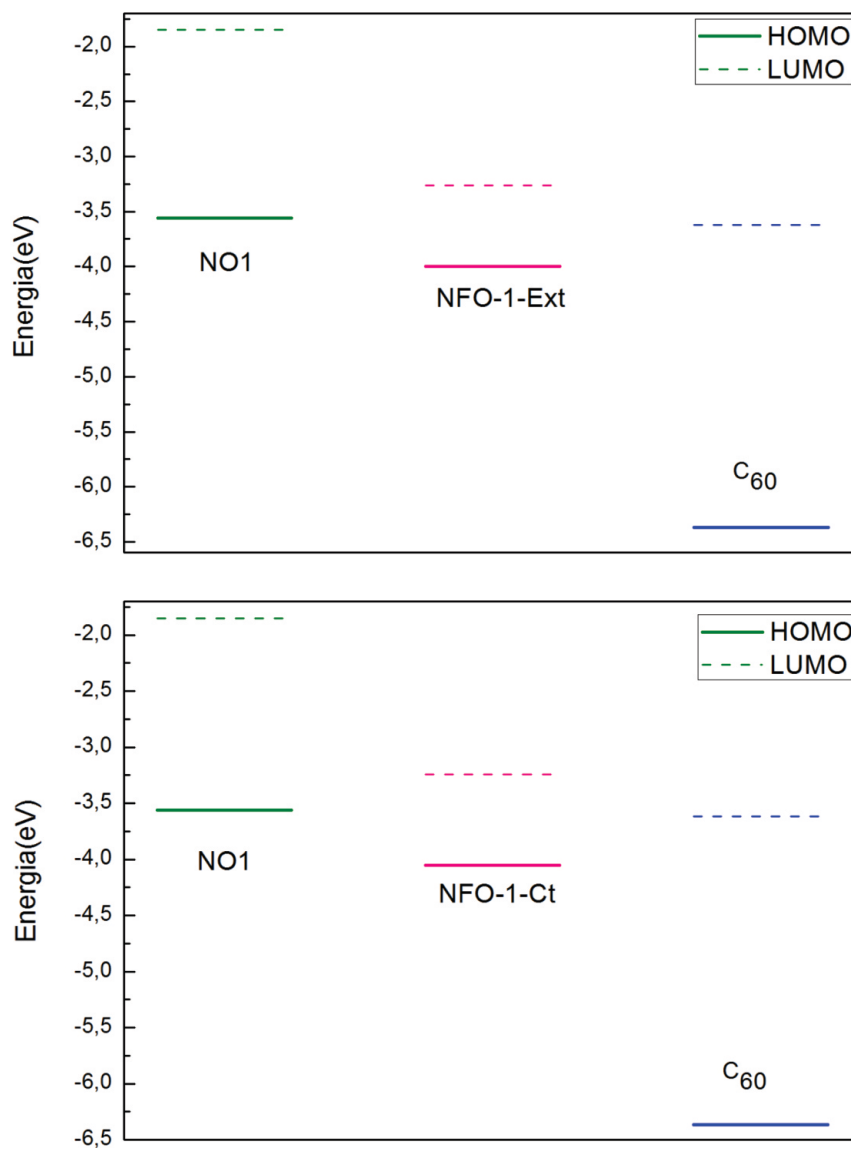


Figura 6.4: Níveis de energia dos orbitais HOMO e LUMO da nanofita pequena com o grupo químico -OH em duas bordas(NFO-1), da molécula do C_{60} e do complexo formado pelos mesmos. NFO-1-Ext se refere à interação dessa rede com o C_{60} na extremidade e NFO-1-Ct se refere ao C_{60} no centro da nanofita.

que apareça um momento de dipolo. Para as redes acima analisadas com as suas respectivas configurações, temos o módulo do momento de dipolo formado no complexo conforme listado na Tabela 6.2.

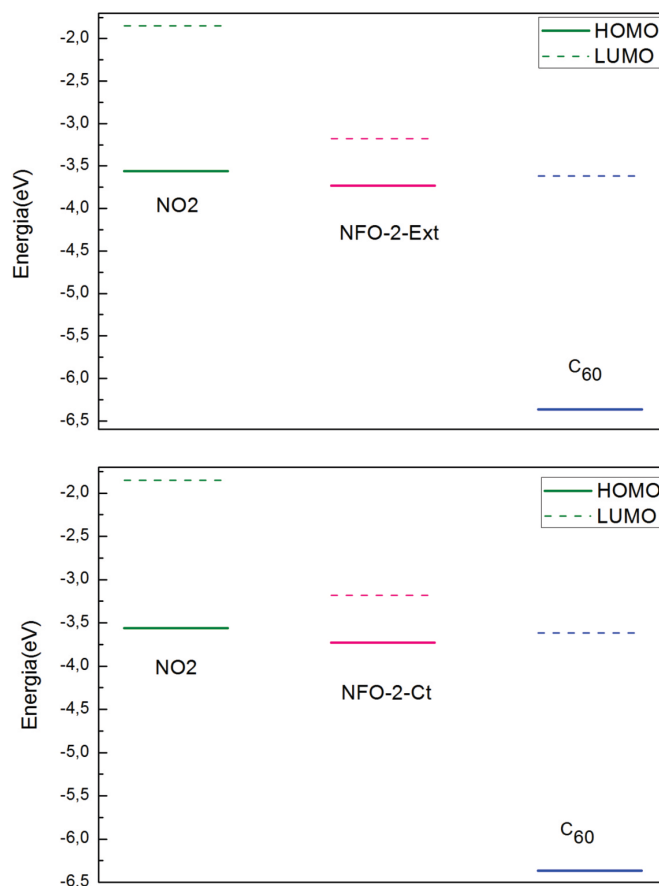


Figura 6.5: Níveis de energia dos orbitais HOMO e LUMO da nanofita pequena com o grupo químico -OH em todas as suas bordas (NFO-2), da molécula do C_{60} e do complexo formado pelos mesmos. NFO-2-Ext se refere à interação dessa rede com o C_{60} na extremidade e NFO-2-Ct se refere ao C_{60} no centro da nanofita. Na extremidade esquerda (direita) temos os valores para a nanofita (fulereno) isolados.

Os resultados dos momentos de dipolos presentes na Tabela 6.2, apontam que o complexo NFO-2-Ext apresenta o maior momento de dipolo. Esse resultado já era esperado, face à maior transferência de cargas mostrada na Tabela 6.1. Mostramos que a maior transferência de cargas ocorre quando há interação da nanofita mais oxidada com o C_{60} na extremidade. Isso ocorre também pelo fato da molécula do C_{60} estar na extremidade, a presença do oxigênio (mais eletronegativo) provocará uma maior polarização do C_{60} , contribuindo assim para o aumento do seu momento de dipolo.

	NFO-1-Ext	NFO-1-Ct	NFO-2-Ext	NFO-2-Ct
Debye	3,55	4,05	5,79	5,06

Tabela 6.2: *Momento de dipolo do complexo C_{60} + nanofita. NFO-1-Ext se refere à interação da nanofita NFO-1 com o C_{60} na extremidade e NFO-1-Ct se refere ao C_{60} no centro dessa nanofita. NFO-2-Ext se refere à interação da nanofita NFO-2 com o C_{60} na extremidade e NFO-2-Ct se refere ao C_{60} no centro dessa nanofita. Na extrema esquerda (direita) temos os valores para a nanofita (fulereno) isolados.*

Para cada configuração das interações, o sentido do momento de dipolo aponta do C_{60} para a nanofita, como ilustra a Figura 6.6.

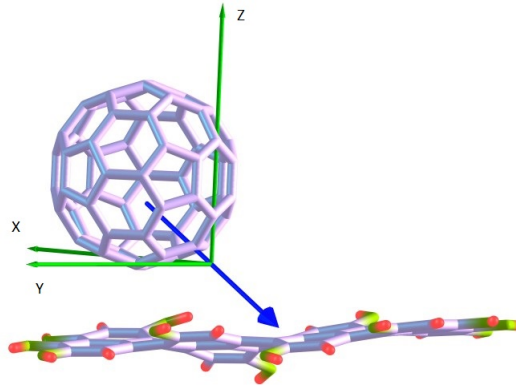


Figura 6.6: *Ilustração do vetor momento de dipolo do complexo C_{60} + nanofita.*

Deste ponto em diante, trocaremos as nanofitas. Usaremos a nanofita oxidada maior (NFO-3), ilustrada na Figura 6.1, a fim de avaliarmos se as interações das moléculas C_{60} e C_{70} com nanofitas maiores e de bordas irregulares, são mais promissoras como componentes das heterojunções das células fotovoltaicas, uma vez que a nanofita pequena não serve para uma célula solar, já que existe uma mínima variação entre o HOMO da nanofita e o LUMO do C_{60} . Essa diferença entre esses níveis, para um dispositivo de heterojunção, está relacionada com a tensão de circuito aberto (Voc - *Open circuit voltage*).

6.3 C_{60} interagindo com a nanofita oxidada NFO-3

Sobre a nanofita grande, simulamos a molécula do C_{60} na posição central e em uma das extremidades para estudarmos possíveis diferenças nas interações entre os mesmos, devido à proximidade com as bordas. Assim, adotamos a seguinte terminologia: para a molécula do C_{60} sobre a extremidade da nanofita oxidada NFO-3, chamaremos de NFO(C_{60})-3-Ext e, para a interação do C_{60} posicionada no centro da nanofita, será o NFO(C_{60})-3-Ct, como exibe a Figura 6.7.

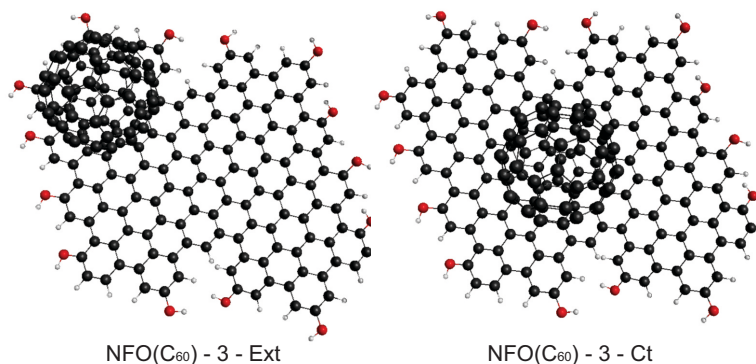


Figura 6.7: Posições da molécula do C_{60} sobre a nanofita. NFO(C_{60})-3-Ext se refere à interação do C_{60} posicionada na extremidade da nanofita e NFO(C_{60})-3-Ct, o C_{60} ocupando a posição central da mesma.

Após a otimização (DFTB) do complexo NFO(C_{60})-3-Ext e NFO(C_{60})-3-Ct, a distância entre as estruturas é de 3,11 Å para o C_{60} sobre o posição central da nanofita, enquanto que para a posição da extremidade é de 3,05 Å. Essas distâncias indicam que, com a oxidação da nanofita, ocorre uma aproximação entre as estruturas, uma vez que para a rede não oxidada, a distância é de 4,00 Å. Essa aproximação é resultado da eletronegatividade do oxigênio do grupo químico -OH, que aumenta a interação eletrostática entre as estruturas.

A distribuição espacial dos orbitais de fronteira, no estado fundamental, é feita na figura 6.8. Para os dois complexos analisados (NFO(C_{60})-3-Ext e NFO(C_{60})-3-Ct), os orbitais HOMO são, majoritariamente formados

pela contribuição dos orbitais HOMO da nanofita, enquanto que os orbitais LUMO são formados pela contribuição dos orbitais LUMO da molécula do C_{60} .

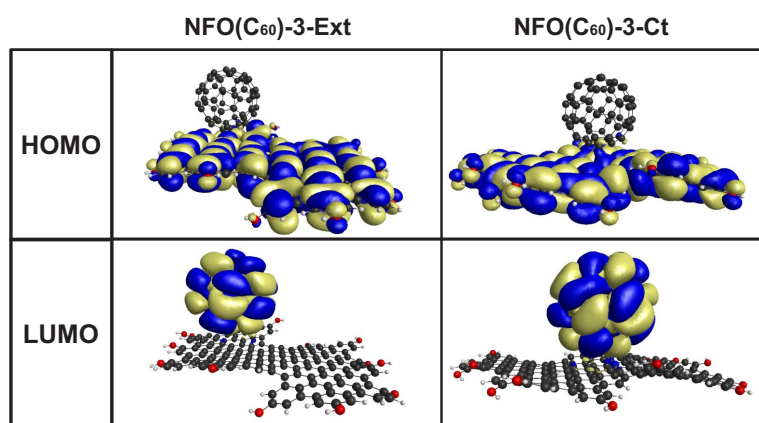


Figura 6.8: Distribuição espacial dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO da estrutura formada pela interação entre a molécula do C_{60} e a nanofita (NFO-3). NFO(C_{60})-3-Ext se refere à interação do C_{60} posicionada na extremidade da nanofita e NFO(C_{60})-3-Ct, o C_{60} ocupando a posição central da nanofita.

Através do método CDA analisamos, quantitativamente, a contribuição de cada componente na formação dos orbitais de fronteira do complexo e as transferências de cargas, que são exibidas na Tabela 6.3.

	% HOMO	% LUMO	Transferência de carga (e)
	Fita - C_{60}	Fita - C_{60}	
NFO(C_{60})-3-Ext	99,7 - 0,3	0,1 - 99,9	0,031
NFO(C_{60})-3-Ct	99,6 - 0,4	0,3 - 99,7	0,033

Tabela 6.3: Fração percentual dos orbitais da nanofita oxidada e do C_{70} para a formação dos orbitais de fronteira do complexo e a transferência de carga elementar.

A maior hibridização ocorre quando a molécula do C_{60} ocupa a posição central da nanofita. Comparando com a rede não oxidada, os valores percentuais não apontam diferenças significativas, mas reforçam apenas que a maior hibridização ocorre na interação do C_{60} ocupando a posição central da nanofita. A hibridização ocorre porque os orbitais atômicos do oxigênio

contribuem para a formação do HOMO da nanofita, fazendo com que esse nível de energia fique menos estável, fazendo com que a energia fique menos eletronegativa, quando oxidada com o grupo -OH. Em relação à região central, isso deve ocorrer porque é a região com maior hibridização sp^2 seja a região central. Em se tratando das transferências de cargas, o complexo $NFO-3 + C_{60}$ sugere que, a oxidação contribui para que ocorra transferências de cargas, uma vez que a maior eletronegatividade do oxigênio, provoca uma reorganização eletrônica na interface, e como visto anteriormente, ocorre uma elevação do nível de energia do HOMO.

Os níveis de energias dos orbitais HOMO e LUMO das estruturas isoladas e do complexo ($NFO-3 + C_{60}$) estão no Gráfico 6.9.

O gap de energia para o complexo $NFO-3 + C_{60}$, é de 1,25 eV para a estrutura $NFO(C60)-3-Ext$ e para o complexo $NFO(C60)-3-Ct$ igual a 1,27 eV. A diferença entre o nível de energia do LUMO da nanofita e o nível de energia do LUMO do complexo, mostra que há um desnível favorável à transferência de elétrons do LUMO da nanofita para o LUMO do complexo, quando a nanofita é fotoexcitada. O desnível do LUMO do C_{60} em relação ao LUMO do complexo tem valores para $NFO(C60)-3-Ext$ e $NFO(C60)-3-Ct$, respectivamente, iguais a 0,46 eV e 0,48 eV. Já para os dois complexos, o HOMO da nanofita em relação ao HOMO do complexo teve um *shift* negativo de 0,25 eV, o que vem a ser uma barreira que evita que o buraco sofre uma transferência da nanofita fotoexcitada para o complexo.

Devido a reorganização da nuvem eletrônica após a interação entre as estruturas do complexo e também devido à transferência de carga, temos a formação do dipolo resultante. A orientação desse dipolo aponta da molécula do C_{60} para a nanofita, com magnitude iguais a 6,23 D e 6,69 D, para as configurações $NFO(C60)-3-Ext$ e $NFO(C60)-3-Ct$, respectivamente. Nossos resultados aqui mostram que um maior momento de dipolo (6,69 D) corresponde a uma maior transferência de carga (0,033 e).

Na seção seguinte, trocaremos a molécula do C_{60} pela molécula do C_{70} e analisaremos a sua interação com a nanofita NFO-3.

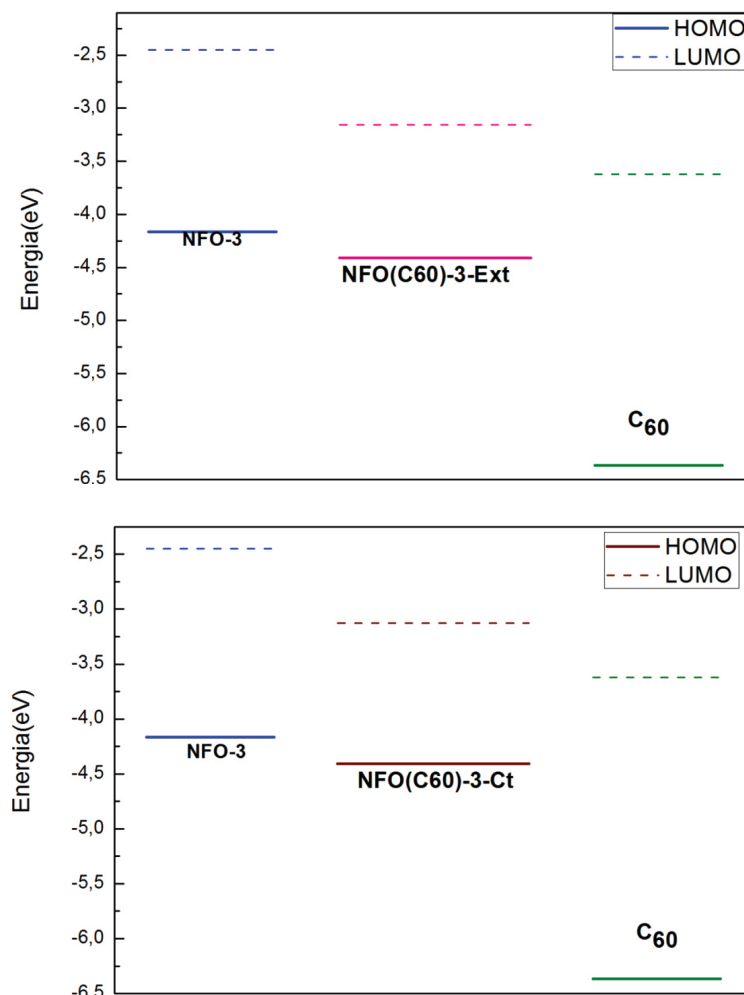


Figura 6.9: Níveis de energia dos orbitais HOMO e LUMO das estruturas isoladas (NFO-3 e C_{60}) e do complexo formado interação $C_{60} +$ nanofita. NFO(C_{60})-3-Ext se refere à interação do C_{60} posicionada na extremidade da nanofita e NFO(C_{60})-3-Ct, o C_{60} ocupando a posição central da nanofita.

6.4 C_{70} interagindo com a nanofita oxidada NFO-3

Sobre a nanofita grande e oxidada NFO-3, simulamos a molécula do C_{70} para compararmos com os resultados apresentados na seção anterior. Essa mudança da molécula aceitadora de elétrons visa encontrar um melhor componente para a heterojunção dos dispositivos fotovoltaicos.

Seguindo a mesma metodologia, otimizamos a estrutura $\text{NFO-3} + C_{70}$ através do método DFTB. Após a otimização, os cálculos de estruturas eletrônicas, foram feitos com o método TFD. Assim, simulamos a molécula do C_{70} sobre a nanofita NFO-3 na posição central e próximo a uma das extremidades. Quando o C_{70} estiver posicionado na extremidade da nanofita, a nossa notação será $\text{NFO}(C_{70})\text{-3-Ext}$. Já quando o C_{70} estiver posicionado no centro da nanofita, a notação será $\text{NFO}(C_{70})\text{-3-Ct}$, como apresenta a figura 6.10.

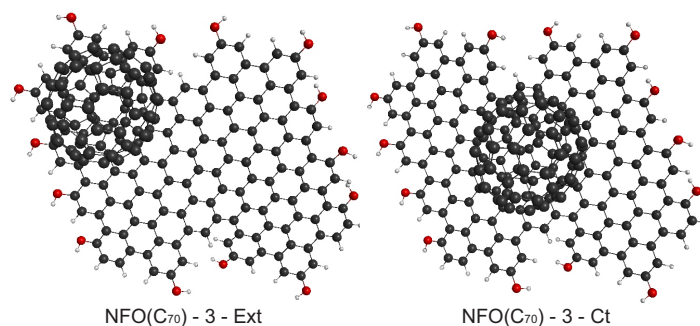


Figura 6.10: Vista superior do C_{70} sobre a nanofita NFO-3. A notação $\text{NFO}(C_{70})\text{-3-Ext}$ se refere ao C_{70} posicionado na extremidade da nanofita e $\text{NFO}(C_{70})\text{-3-Ct}$, para o C_{70} posicionado no centro da nanofita.

Após a otimização, a distância entre o C_{70} e a nanofita para a configuração $\text{NFO}(C_{70})\text{-3-Ext}$ é 3,09 Å e de 3,03 Å para a configuração $\text{NFO}(C_{70})\text{-3-Ct}$. Essas distâncias mostram que, a polarização da molécula do C_{70} aumenta a interação eletrostática atrativa entre o fulereno e a fita, se comparada com a interação da nanofita com a molécula do C_{60} .

A Figura 6.11 mostra as hibridizações dos orbital de fronteira resultante da interação do C_{70} com a nanofita NFO-3, para as duas configurações mostradas na Figura 6.10.

De acordo com os gráficos é possível ver que o HOMO das duas estruturas é formado, em sua maior parte, pela nanofita, enquanto que o LUMO, também das duas estruturas, tem a maior contribuição, da molécula de C_{70} . Pelo método CDA, quantificamos a contribuição de cada orbital e mostramos na Tabela 6.4.

Os níveis de energias dos orbitais HOMO e LUMO das estruturas isoladas

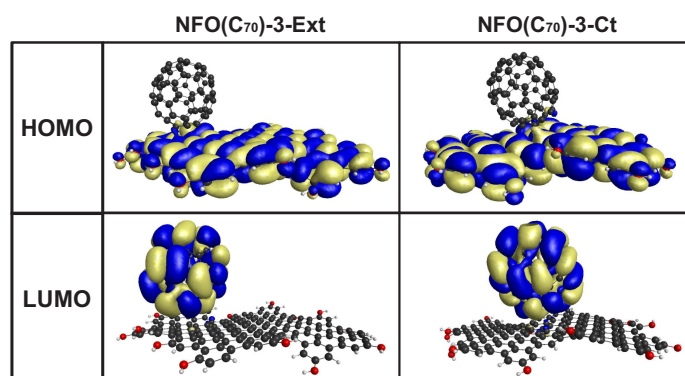


Figura 6.11: Distribuição espacial dos orbitais HOMO e LUMO do complexo formado pela nanofita NFO-3 e a molécula do C_{70} . NFO(C_{70})-3-Ext se refere ao C_{70} posicionado na extremidade da nanofita e NFO(C_{70})-3-Ct, para o C_{70} posicionado no centro.

	% HOMO	% LUMO	Transferência de carga (e)
	Fita - C_{70}	Fita - C_{70}	
NFO(C_{70})-3-Ext	99,7 - 0,3	0,6 - 99,4	0,039
NFO(C_{70})-3-Ct	99,8 - 0,2	0,5 - 99,5	0,033

Tabela 6.4: Fração percentual dos orbitais da nanofita oxidada e do C_{70} para a formação dos orbitais de fronteira do complexo em função das distâncias entre os mesmos e a transferência de carga elementar.

(NFO-3 e nanofita) e do complexo, estão no Gráfico 6.12.

Do Gráfico 6.12 temos o gap de energia para o complexo NFO(C_{70})-3 igual a 1,17 eV e, 1,19 eV para o complexo NFO(C_{70})-3. O orbital HOMO do complexo (NFO(C_{70})-3-Ext) teve um abaixamento de nível de 0,06 eV em relação ao HOMO da nanofita e para a estrutura (NFO(C_{70})-3-Ct), o HOMO teve uma diminuição de 0,08 eV. Essa diferença entre os níveis de energias do HOMO da nanofita e do complexo evita uma transferência do buraco da nanofita fotoexcitada para o complexo. Considerando o LUMO da molécula de C_{70} , em relação ao LUMO do complexo (NFO(C_{70})-3-Ext), houve um aumento de 0,43 eV, porém em relação ao complexo (NFO(C_{70})-3-Ct) o aumento foi de 0,42 eV. Já a diferença entre o HOMO do doador e o LUMO do aceitador, relacionado ao V_{oc} , apresentam um valor de 0,68 eV.

Com as transferências de cargas mostradas na Tabela 6.4, mostramos um

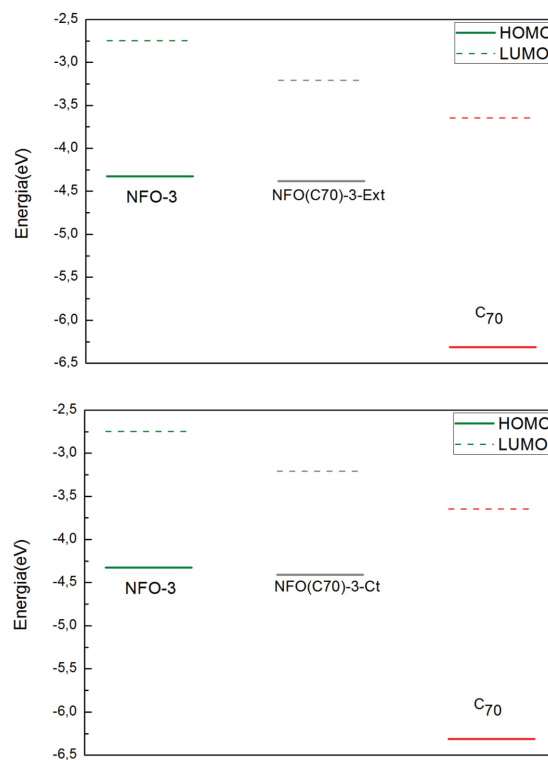


Figura 6.12: Níveis de energia dos orbitais HOMO e LUMO.

momento de dipolo com sentido do aceitados (C_{70}) para o doador (nanofita). O valor estimado para o momento de dipolo do complexo NFO(C_{70})-3-Ext é de 7,75 D e para NFO(C_{70})-3-Ct é de 7,05 D, como ilustra a figura 6.13

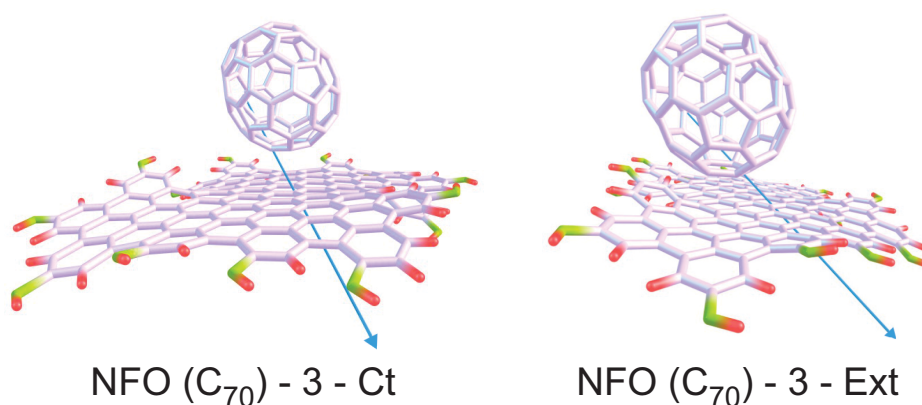


Figura 6.13: Orientação do momento de dipolo para o complexo NFO(C_{70})-3-Ct e NFO(C_{70})-3-Ext.

6.5 Considerações finais

Neste capítulo, mostramos os resultados das interações entre a nanofita de bordas irregulares, oxidadas com o grupo químico -OH.

Primeiramente simulamos a interação da molécula do C_{60} com uma rede pequena oxidada apenas nas menores bordas e a outra com todas as bordas oxidadas. Os resultados indicaram que a nanofita pequena oxidada com o grupo -OH não é conveniente para a formação de heterojunção em células solares, uma vez que existe um alinhamento energético entre o HOMO da nanofita e o LUMO do C_{60} .

Das interações realizadas com a maior rede oxidada, aqui apresentada, observamos que, essa nanofita (NFO-3), em presença do C_{70} , apresenta uma maior hibridização dos orbitais, haja vista estarem mais próximas, quando comparados ao complexo C_{60} + a nanofita (NFO-3). Isso é justificado pela polarizabilidade que a molécula do C_{70} apresenta.

Os alinhamentos das energias do HOMO e LUMO das estruturas (C_{70} e nanofita oxidada) separadas e do complexo, mostram que o buraco fotoexcitado na nanofita tem energia desfavorável à sua recombinação com o elétron. A maior transferência de carga, também se dá para a nanofita NFO-3 interagindo com a molécula do C_{70} . Também, pela diferença entre o HOMO da nanofita e o LUMO do C_{70} , apresentaria um maior V_{oc} .

Capítulo 7

Conclusões

O presente trabalho tratou de um estudo teórico das estruturas eletrônicas da interação entre moléculas, com o intuito de avaliarmos a possibilidade de obtermos resultados para possíveis componentes da heterojunção de dispositivos fotovoltaicos.

As nossas simulações foram realizadas, utilizando o método TFD com uma base $3 - 21G$. O método TDFT usamos apenas para a otimização das estruturas em que a nanofita está presente.

A primeira parte deste trabalho é referente ao estudo do P3HT com o fulereno C_{60} (já bastante analisados em dispositivos fotovoltaicos) e o C_{70} . Os resultados mostraram que para as duas estruturas analisadas (P3HT - C_{60}/C_{70}), a distribuição espacial dos orbitais do HOMO do complexo tem a contribuição do P3HT, enquanto que para a formação do LUMO, a maior contribuição é do fulereno.

Quando o P3HT, na presença do C_{70} , possibilita uma maior transferência de carga e um maior momento de dipolo. Um fato importante a ser lembrado é que, para o complexo $C_{60} + \text{P3HT}$, a maior transferência de carga se dá na interação de C_{60} com face pentagonal e apresentando ali, o maior momento de dipolo. Já na interação com o complexo formado na presença do C_{70} , a maior transferência de carga se dá através da face hexagonal, porém o maior momento de dipolo está presente, quando a interação se dá através da face pentagonal. Esse resultado é visto como consequência da polarização que a

molécula do C_{70} apresenta, o que contribui para o momento de dipolo total.

A análise dos níveis Energia do HOMO e LUMO das moléculas isoladas e do complexo (P3HT e C_{60}) mostraram que havendo a dissociação do exciton, a recombinação do buraco e do elétron é desfavorável. De acordo com o modelo escolhido para justificar a dissociação do exciton (modelo de Arkhipov), a presença do momento de dipolo é que possibilita a separação da partícula-buraco. Sendo assim, como a molécula do C_{70} apresenta um momento de dipolo maior, provavelmente, tenha uma eficiência melhor que o C_{60} na dissociação do exciton na interface e, de acordo com dados experimentais, por comunicação privada, foi confirmado o nosso resultado, o que nos leva a crer que o C_{70} como integrante de uma heterojunção, seja mais satisfatório na constituição dos dispositivos fotovoltaicos, além do que, apresenta uma faixa de absorção melhor no espectro visível.

Um outro estudo realizado foi a troca do P3HT por nanofitas semicondutoras e passivadas com átomos de H para interagir com o fulereno. As nanofitas apresentam dois tamanhos diferentes com o intuito de verificarmos o que o tamanho da rede pode influenciar nos resultados.

Primeiramente, analisamos a interação do C_{60} com os dois tamanhos diferentes de nanofitas. Comparando os resultados temos que, ocorre um maior distanciamento entre as estruturas do complexo (C_{60} e nanofita), quando aumentamos o tamanho da nanofita. Isso se deve à diferença de eletronegatividade entre o hidrogênio e o carbono da nanofita, pois os hidrogênios parcialmente positivos, em nanofitas menores, estão mais próximos ao fulereno, o que aumenta a polarização, fazendo com que eles se aproximem da nanofita. O complexo formado pela rede pequena e o C_{60} , foi o que apresentou maior hibridização dos orbitais, um momento maior momento de dipolo e uma maior transferência de carga. O dipolo presente também dificulta a recombinação, que de acordo com o modelo de Arkhipov, é fundamental para que ocorra a dissociação do exciton.

Para a rede maior, houve a interação com o fulereno (C_{60} e C_{70}). Os resultados mostram que a maior aproximação entre as estruturas ocorre quando a nanofita interage com o C_{70} e quando este está na extremidade. A aproximação maior entre as estruturas, quando o C_{70} está posicionado na extremidade é justificado, também, pela diferença de eletronegatividade entre o H e C da

nanofita, fazendo com que o H provoque uma polarização do C_{70} . Também para essa mesma configuração há a maior transferência de carga, um maior momento dipolo, o que pode indicar uma maior eficiência na dissociação dos éxcitons.

A última parte do trabalho desenvolvido foi com nanofitas oxidadas em suas bordas com o grupo químico -OH. Simulamos duas fitas pequenas e de mesmo tamanho, variando apenas a quantidade de OH nas suas extremidades. Sobre a mesmas, simulamos a molécula do C_{60} e observamos que para a nanofita com todas as bordas oxidadas, ocorre o maior momento de dipolo e a maior transferência de carga porém, estas estruturas apresentaram um alinhamento energético entre o HOMO da nanofita e o LUMO do C_{60} isolados, o que, não é conveniente para a formação de heterojunção em células solares.

Já a maior nanofita oxidada, interagindo com a molécula do C_{60} e C_{70} mostrou resultados melhores do que a menor nanofita oxidada. Porém, os resultados mais interessantes foram apresentados pela interação da nanofita grande com a molécula do C_{70} , uma vez que esta molécula apresenta uma polarizabilidade maior do que a molécula do C_{60} , o que favorece nos resultados do momento de dipolo total. A interação da nanofita com a molécula do C_{70} apresentou ter uma maior transferência de carga, um maior momento de dipolo (causado não só pela transferência de carga mas também pela sua polarizabilidade), e alinhamentos energéticos do HOMO e LUMO do complexo e das estruturas isoladas que favorecem o buraco ficar retido na nanofita quando fotoexcitada e assim ocorrer a dissociação do exciton. Assim, dos estudos aqui feitos através de simulações, a interação mais promissora como heterojunção de células fotovoltaicas é a nanofita oxidada interagindo com a molécula do C_{70} e, de acordo com dados experimentais, por comunicação privada, confirma o nosso resultado.

7.1 Trabalhos futuros

Neste trabalho, para todas as simulações, usamos apenas um funcional (B3LYP). A sugestão é utilizar outros funcionais para termos resultados comparativos, em termos de funcionais.

Outro ponto importante a ser investigado, são as nanofitas oxidadas com outros grupos funcionais, para termos resultados mais próximos do que realmente acontece experimentalmente.

Bibliografia

- [1] TRESS, W. Organic Solar Cells: Theory, Experiment, and Device Simulation. *Switzerland: Springer International publishing*, 2014.
- [2] PARRY, M.L.; CANZIANI, O.F.; PALUTIKOF, J.P.; LINDEN, P.J.; HANSON, C.E. *Contribution of Working Group II to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. New York: Cambridge University Press, 2007.
- [3] SHAHEEN, S. E.; GINLEY, D. S.; JABBOUR, G. E. Organic-based photovoltaics: Toward low-cost power generation. *MRS Bulletin*, v.30, p.1, 2005.
- [4] GINLEY, S. D.; CAHEN, D. *Fundamentals of Materials for Energy and Environmental Sustainability*. 1 ed. New York, Cambridge University Press, 2012.
- [5] PEREIRA, E. P.; MARTINS, F. R.; ABREU, S. L.; RITHER, R. *Atlas Brasileiro de Energia Solar*. 1. ed. São José dos Campos: INPE, v.60, 2006.
- [6] NELSON, J. Physics of Solar Cells. Imperial College Press, London, 1ª edição, 2003.
- [7] BECQUEREL, E. Memouires sur les effets electriques produits sous influence des rayon. *Comptes Rendues*, v.9, p.561. 1839.
- [8] PETROVA-KOCH, V. *Milestones of solar conversion and photovoltaics. In: High-Efficient Low-Cost Photovoltaics*. Berlin: Springer, 2009.

-
- [9] ADAMS, W.G.; DAY, R.E. The action of light on selenium. *Proceedings of the Royal Society*, A.25, p.113, 1877.
- [10] EINSTEIN, A. On a Heuristic Point of View Concerning the Production and Transformation of Light. *Annalen der Physik* v.17, p.132-148, 1905.
- [11] NELSON, J. *The Physics of Solar Cells*. London: Imperial College Press, 2003.
- [12] CHAPIN, D. M.; FULLER, C. S.; PEARSON, G. L. A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power, *Journal of Applied Physics*, v.25, p.676, 1954.
- [13] LUQUE, A.; HEGEDUS, S. *Handbook of photovoltaic science and engineering*. Reino Unido: John Wiley Sons, 2003.
- [14] CRABTREE, G. W.; LEWIS, N. S. energy conversion. Physics of sustainable energy, using energy efficiently and producing it renewably, v.60, p.3742, 2007.
- [15] BLANKENSHIP, R. E. et al. Comparing photosynthetic and photovoltaic efficiencies and recognizing the potential for improvement. *Science*, v.332, p.805, 2011.
- [16] LI, X. et al. Upgraded silicon nanowires by metal-assisted etching of metallurgical silicon: A new route to nanostructured solar-grade silicon. *Advanced Materials*, v.25, p.3187, 2013.
- [17] GREEN, M. A.; Emery, K.; YSHIKAWA, Y.; WARTA, W.; DUNLOP, E. D. Cells efficiency tables. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, v.21, p.84, 2013.
- [18] CHAAR, L. EL.; LAMONT L.A.; N. ZEIN EL. *Review of photovoltaic Technologies*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.15, p.2165, 2011.
- [19] MADELUNG, O. *Introduction to Solid-State Theory*, 1° Ed., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 1978.
-

-
- [20] GRANSTROMM, M.; PETRISCH, K.; ARIAS, A. C.; LUX, A.; ANDERSON, M. R.; FRIEND, R. H. Laminated fabrication of polymeric photovoltaic diodes. *Nature* v.395, p.257, 1998.
- [21] ROTH, S. *One-Dimensional Metals: Physics and Materials Science*, VCH Publishers, New York, 1995.
- [22] BÖTTGER, H.; BRYSKIN, V. V. *Hopping conductivity in ordered and disordered solids (I)*, Phys. Stat. Sol b, v.78, 1976.
- [23] ASCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. Philadelphia: Saunders College, 1976.
- [24] COROPCEANU, V.; CORNIL, J.; SILVA, D. A. F.; OLIVIER, Y.; SILBEY, R.; BRÉDAS, J. Charge Transport in Organic Semiconductors. *Chem. Rev.* v.107, p.926 -952, 2007.
- [25] ATKINS, P.; PAULA, J. *Físico-Química Vol.1*, 8 ed. Rio de Janeiro: LTC. 2010.
- [26] POPE, M.; SWENBERG, C. E. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, 2nd ed. (Oxford University Press, New York, 1999)
- [27] <http://www.portal-energia.com/downloads/guia-tecnico-manual-energia-fotovoltaica.pdf>. Acessado em 21/01/15.
- [28] EMERY K.A; OSTERWALD, C.R; Efficiency Measurements and Other Performance Rating Methods. *The Solar Energy Research Institute*. Volume 3 Colorado. USA. 1988.
- [29] <http://www.newport.com/Introduction-to-Solar-Radiation/411919/1033/content.aspx>. Acessado em 21/01/15.
- [30] ZHOU, H.; QU, Y.; ZEIDA, T; DUAN, X. *Towards highly efficient photocatalysts using semiconductor nanoarchitectures*, Energy Environ. Sci., v.5, p.6732-6743, 2012.
- [31] BARANOVSKII, S. D.; WIEMER, M.; NANASHEV, A. V.; JANSSON, F.; GEBHARD, F. Calculating the Efficiency of Exciton Dissociation at
-

- the Interface between a Conjugated Polymer and an Electron Acceptor. *J. Phys. Chem. Lett.* v.3, p.1214-1221, 2012.
- [32] SILINSCH, E.; CAPEK, V. Organic Molecular Crystals; *AIP Press*: New York, 1994.
- [33] CLARKE, T. M.; DURRANT, J. R. Charge Photogeneration in Organic Solar Cells. *Chemical Reviews*, v.110, p.6736, 2010.
- [34] ARKHIPOV, A.; HEREMANS, P.; BASSLER, H. Why is exciton dissociation so efficient at the interface between a conjugated polymer and an electron acceptor? *Applied Physics Letters*, v.82, p.4605, 2003.
- [35] KOEHLER, M.; SANTOS, M. C. Santos, e LUZ, M. G. E. Positional disorder enhancement of exciton dissociation at donor acceptor interface. *J. Appl. Phys*, v.99, p.053702 053705, 2006.
- [36] TANG, C. Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.* v.48, p.183, 1986.
- [37] PEUMANS, P.; UCHIDA, S.; FORREST, S. R. Efficient bulk heterojunction photovoltaic cells using small-molecular-weight organic thin films. *Nature*, p.158 v.425, 2003.
- [38] TERAOKA, Y.; SESABE, H.; ADACHI, C. Adachi. Correlation of hole mobility, exciton diffusion length, and solar cell characteristics in phthalocyanine/fullerene organic solar cells. *Appl. Phys. Lett.* v. 90, p.103, 2007.
- [39] SPANGGAARD, H.; KREBS, F. C. A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v.83, p.125, 2004.
- [40] SCHARBER, M. C.; WUHLBACHER, D. "Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells - Towards 10% energy-conversion efficiency". *Advanced Materials*. v.18(6), p.789, 2006.
- [41] OKLOBIA, O.; SHAFAI, T. S. A study of donor/acceptor interfaces in a blend of P3HT/PCBM solar cell: Effects of annealing and PCBM
-

- loading on optical and electrical properties. *Solid-State Electronics*, v.87, p.64, 2013.
- [42] MARCHIORI, C.F.N.; KOEHLER, M. Density functional theory study of the dipole across the P3HT-:PCBM complex: the role of polarization and charge transfer. *Journal of Physics D Applied Physics*, v.47, p.215104, 2014.
- [43] SINGH, S.; VARDENY, Z. Ultrafast Transient Spectroscopy of Polymer/Fullerene Blends for Organic Photovoltaic Applications. *Materials*, v.6, p.897, 2013.
- [44] SARICIFTCI, N. S.; SMILOWITZ, L.; HEEGER, A. J.; WUDL, F. Photo induced electro transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene *Synthetic Metals*, v. 59, p.333, 1993.
- [45] GARCIA-BASABE, Y. ; MARCHIORI, C. F. N. ; BORGES, B. G. A. L. ; YAMAMOTO, N. A. D. ; MACEDO, A. G. ; KOEHLER, M. ; ROMAN, L. S. ; ROCCO, M. L. M. . Electronic structure, molecular orientation, charge transfer dynamics and solar cells performance in donor/acceptor copolymers and fullerene: Experimental and theoretical approaches. *Journal of Applied Physics*, v.115, p.134901, 2014.
- [46] SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. *Organic Chemistry*, 7 ed. v.1, New York, John Wiley and Sons, 2001.
- [47] KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F. e SMALLEY, R. E. C_{60} : Buckminsterfullerene. *Nature*, v.318, p.162-163, 1985.
- [48] DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; EKLUND, P. C. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. New York: Academic Press, 1996.
- [49] SCHMALZ, T. G., et al. : *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, Vol. 110, p. 1113.
- [50] KROTO, H. W. The stability of the fullerenes C_n , with $n = 24, 28, 32, 36, 50, 60$ and 70 . *Nature*, v.329, p.529, 1987.
-

-
- [51] KRÄTSCHMER, W.; LAMB, L. D.; FOSTIROPOULOS, K. e HUFFMAN, D.R. Solid C_{60} : a new form of carbon. *Nature*, v.347, p.354-358, 1990.
- [52] ROMÃO, A. D. Fulereo e sua Química: um exemplo transversal aos vários tópicos da ligação química. *Sociedade Portuguesa de Química*, v.106, p.31, 2007.
- [53] TYCKO, R.; HADDON, R. C.; DABBAGH, G.; GLARUM, S. H.; DOUGLASS, D. C.; MUJSCE, A. M. ; *Journal of Physical Chemistry*, v.95, p.518, 1991.
- [54] DAVID, W.I.F.; IBBERSON, R.M; MATTHEWMAN, J.C.; PRASSIDES, K.; DENNIS, T.J.S.; HARE, J.P.; KROTO, H.W.; TAYLOR, R.; WALTON, D.R.M. Crystal structure and bonding of ordered C_{60} . *Nature*, v.353, p.147, 1991.
- [55] TAYLO, R.; WALTON, D. R. M. The chemistry of fullerenes. *Nature*, v.363, p.685, 1993.
- [56] BALCH, A. L.; OLMSTEAD, M. M. Reactions of transition metal complexes with fullerenes (C_{60} , C_{70} , etc.) and related materials. *Chemical Reviews*, v. 98, p. 2123, 1998.
- [57] BERBERAN, M. S. e BALEIZÃO, C. Fullerenos como sensores Fluorescentes de temperatura e de oxigênio. *Sociedade Portuguesa de Química*, v. 128, p.15, 2013.
- [58] DIEDERICH, F.; WHETTEN, R. L. Beyond C_{60} : The higher fullerenes. *Accounts of chemical research*, v.25, p.119 126, 1992.
- [59] ORLANDI, G.; NEGRI, F. Eletronic states and transitions in C_{60} and C_{70} fullerenes. *Photochemical and Photobiological Sciences*, v.1, p. 289, 2002.
- [60] CASTRO, H. N.; GUINEA, F.; PERES, N. M. R.; NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K. Electronic properties of bilayer and multilayer graphene. *Physics Review B*, v.78, p.4, 2007.
-

-
- [61] NETO, A. H. C. et al. Electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*, v.81, p.109, 2009.
- [62] GEIN, A. K. e NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. *Nature Materials*, v.6, p.183, 2007.
- [63] KATNELSON, M. I. Graphene: carbon in two dimensions. *Materials Today*, v.10, p.20, 2007.
- [64] KOBAYASHI, Y.; FUKUI, K.; ENOKI.; KUSAKABE, K.; KABURAGI, Y. Observation of zigzag and armchair edges of graphite using tunneling microscopy and spectroscopy. *Physics Review B*, v.71, p.193, 2005.
- [65] RITTER, K. A.; LYDING, J. W. The influence of edge structure on the electronic properties of graphene quantum dots and nanoribbons. *Nature materials*, v.8, p.235, 2009.
- [66] SHEMELLA, P.; ZHANH, Y.; MAILMAN, M. Energy Gaps in Zero-dimensional Graphene Nanoribbons. *Applied Physics Letter*, v. 91, p.042101, 2007.
- [67] SON, Y. W.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G. Energy Gaps in Graphene Nanoribbons. *Physics Review Letter*, v.97, 2006.
- [68] NAKADA, K.; FUGITA, M. Nanometer size effect and edge shape dependence. *Physics Review B*, v.54, p.17954, 1996.
- [69] WAKABAYASHI, K.; FUGITA, M.; AJIKI, H.; SIGRIST, M. Electronic and magnetic properties of nanographite ribbons. *Physics Review B*, v.59, p.8271, 1999.
- [70] CANEVAROLO, S. V. *Ciência dos Polímeros*. São Paulo: Artliber Editora, 2002.
- [71] KANAI, Y.; GROSSMAN, J. C. Insights on interfacial charge transfer across P3HT/Fullerene photovoltaic heterojunction from ab initio calculations. *Nano Lett.* v.7, n.7, 2007.
-

-
- [72] SIRRINGAUS, H.; TESSLER, N.; FRIEND, R. H. Integrated optoelectronic devices based on conjugated polymers. *Science*, v.280, p.1741, 1998.
- [73] VALASKI, R.; ANESTRARO, C. D. C; MICARONI, L.; MELLO, R. M. Q.; ROMAN, L. S. Organic photovoltaic devices based on polythiophene films electrodeposited on FTO substrates. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v.91, p.684, 2007.
- [74] DENNLER, G.; SCHARBER, M. C.; BRABEC, C. J. *Adv, Mater.*, v.21, p.1323, 2009.
- [75] WIKIPÉDIA. Desenvolvido pela Wikimedia Foundation. Polythiophene. Disponível em: <<http://http://www.thefullwiki.org/Polythiophene>>. Acesso em: 23 Jun 2014
- [76] LEVINE, I. N. *Quantum Chemistry*. 4ed. New York: Prentice Hall, 1990.
- [77] PAYNE, M. C.; TETER, M. P.; ALLAN, D. C.; ARIAS, T. A.; JO-ANNOPOULOS, J. D. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Review of Modern Physics*, v.64, p.1045, 1992.
- [78] KOHN, W. Electronic structure of matter - Wave functions and Density Functionals, Nobel Lecture, 1998. Disponível em: <<http://www.nobelprize.org/nobelprizes/chemistry/laureates/1998/kohn-lecture.pdf>>. Acesso em: 14 de nov. 2015.
- [79] GEERLINGS, P.; PROFT, F.; LANGENAEKER, W. Conceptual Density Functional Theory. *Chemical Reviews*, v.103, p.1793, 2003.
- [80] CAPELLE, K. *A bird's eye view os density-functional theory*. In: Escola Brasileira de Estrutura eletrônica, Juiz de Fora, 2002. Anais. São Paulo, Ed. Livraria da Física, 2003. p.1-37. (disponível em <http://arXiv.org/archive/cond-mat>).
- [81] SCHMIDT, M. W.; BALDRIDGE, K. K.; BOATZ, J. A.; ELBERT, S. T.; GORDON, M. S.; JENSEN, J. H.; KOSESKI, S.; MATSUNAGA,
-

- N.; NGUYEN, K. A.; SU, S. J.; WINDUS, T. L.; DUPUIS M.; MONTGOMERY, J. A. GAMESS: General Atomic and Molecular Electronic Structures Systems. *Journal of Computational Chemistry*, v.14, p.1347, 1993.
- [82] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, 136(3B):864-871, 1964.
- [83] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, v.140(4A), p.1133-1138, 1965.
- [84] REIMERS, J. R.; CAI, Z. L.; BILIC, A.; HUSH, N. S. The appropriateness of density-functional theory for the calculation of molecular electronic properties. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* v.1006, p.233-235, 2003.
- [85] CIOFINI, I.; ADAMO, C.; CHERMETTE, H. Self-interaction error in density functional theory: a mean-field correction for molecules and large systems. *Chem. Phys.*, v.309, n.1, p.67-76, 2005.
- [86] LEE, C.; YANG, W.; and PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, v.37(2), 1988.
- [87] STEPHENS, P. J.; DEVLIN, F. J.; CHABALOWSKI, C. F.; FRISCH, M. J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *J. Chem. Phys.*, v.98(45), p.11623-11627, 1994.
- [88] BINKLEY, J. S.; POPLE, J. A.; HEHRE, W. J. Self-consistent molecular orbital methods. Small split-valence basis sets for first-row elements. *J. Am. Chem. Soc.* v.102, p.939-947, 1980.
- [89] GORDON, M. S.; BINKLEY, J. S.; POPLE, J. A.; PIETRO, W. J.; HEHRE, W. J. Self-consistent molecular-orbital methods. Small split-valence basis sets for second-row elements. *J. Am. Chem. Soc.* v.104, p.2797-2803, 1982.
-

-
- [90] DAPPRICH, S.; FRANKING, G. Investigation of Donnor-Acceptor Interactions: A charge decomposition Analyses Using Molecular Orbitals. *Journal of Physical Chemistry*, v.99, p.9352, 1995.
- [91] FRANKING, G.; FROHLICH, N. The Natures of the Bonding in Transition-Metal Compounds. *Chemical Review*, v.100, p.717, 2000.
- [92] GORELSKY, S. I. AOMix: Program for Molecular Orbital Analysis, version 6.5 (2011). Disponível em: <<http://www.sg-chem.net/>> . Acesso em: 16 de jun. 2014.
- [93] GORELSKY, S. I.; LEVER, A. B. P. *J. Organomet. Chem.* v. 635, p. 187-196, 2001.
- [94] GORELSKY, S. I.; GHOSH, S.; SOLOMON, E. I. Mechanism of N_2O Reduction by the μ_4-S Tetranuclear CuZ Cluster of Nitrous Oxide Reductase. *Journal of the American Chemical Society*, v.128, p.278, 2006.
- [95] GOERIGK, L.; GRIMME, S. A thorough benchmark of density functional methods for general main group thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v.13, p.6670-6688, 2011.
- [96] YANNONI, C. S.; BERNIER, P. P.; BETHUNE, D. S.; MEIJER, G.; SALEM, J. R. NMR determination of the bond lengths in C_{60} . *Journal of the American Chemical Society*, v.3190, p.113, 1991.
- [97] HAWKINS, J. M.; MEYER, A.; LEWIS, T. A.; LOREN, S.; HOLLANDER, F. J. Crystal structure of osmylated $C(60)$: confirmation of the soccer ball framework. *Science*, v.252, p.312, 1991.
- [98] JORGE, F. E.; MORINGAKI, M. K.; JORGE, S. S. Quantum chemical investigations on determination of electronic, structural and electric properties of some even carbon cage fullerenes. *Indian Journal of Chemistry*, v.51, p.911, 2012.
- [99] BAKER, J.; FOWLER, P. W.; LAZZERETTI, P.; MALAGOLI, M.; ZANASI, R. Structure and properties of C_{70} . *Chemical Physics Letters*, v.184, p.183 – 186, 1991.
-

-
- [100] MANOLOPOULOS, D. E.; MAY, J. C.; DOWN, E. S. Theoretical studies of the fullerenes: C_{34} to C_{70} . *Chemical Physics Letters*, v.181, p.105, 1991.
- [101] SMAALEN, S.; PETRICEK, V.; BOER, J. L.; DUSEK, M.; VARHEIJEN, M. A.; MEIJER, G. Low-temperature structure of solid C_{70} . *Chemical Physics Letters*, v.223, p.323, 1994.
- [102] MARCHIORI, C. F N; KOEHLER, M. Dipole assisted exciton dissociation at conjugated polymer/fullerene photovoltaic interfaces: A molecular study using density functional theory calculations. *Synthetic Metals*, v.160, p.643, 2010.
- [103] KANAI, Y.; GROSSMAN, J. C. Insights on Interfacial Charge Transfer Across P3HT/Fullerene Photovoltaic Heterojunction from Ab Initio Calculations. *Nano Letters*, v.7, p.1967, 2007.
- [104] B. M. Bode; M. S. Gordon. MacMolPlt: A graphical user interface for GAMESS. *Journal of Molecular Graphics and Modeling*, v.16, p.133, 1998.
- [105] OSELLA, S.; NARITA, A. SCHWAB, M. G.; HERNANDES, Y.; FENG, X.; MULLEN, K.; BRLJONNE, D. Graphene Nanoribbons as Low Band Gap Donor Materials for Organic Photovoltaics: Quantum Chemical Aided Design. *American Chemical Society NANO*, v.6, p.5539, 2012.
- [106] CHAI, J.D., HEAD-GORDON, M., Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v.10,p.6615, 2008.
- [107] BARONE, V.; HOD, O; SCUSERIA, G. E. Electronic Structure and Stability of Semiconducting Graphene Nanoribbons. *Nano Letters*, v.6, p.2748, 2006.
- [108] WANG, L.; ZHAO, J.; SUN, Y.; ZHANG,S.B. Characteristics of Raman spectra for graphene oxide from ab initio simulations. *Journal of Chemical Physics*, v.135(184503), 2011.
-

-
- [109] SHAO, G.; LU, Y.; WU, F.; YANG, C.; WU, Q. Graphene oxide: the mechanisms of oxidation and exfoliation. *J. Mater Sci.*, v.47, p.4400, 2012.
- [110] LEVINE, I. N. Quantum Chemistry. 5th. New Jersey: Prentice Hall, 2000.
- [111] SZABO, A.; OSTLUND, N. *Modern Quantum Chemistry*. New York: Dover, 1989.
- [112] SLATER, J. C. A Simplification of the Hartree-Fock Method. *Physics Review*, v.81, p.385, 1951.
- [113] ROOHTAAN, C. C. J. New Developments in Molecular Orbital Theory. *Reviews of Modern Physics*. v23, p.6989, 1951.
- [114] FRAUENHEIM, T.; SEIFERT, G.; ELSTNER, M.; HAJNAL, Z. A self-consistent charge density-functional based tight-binding scheme for large biomolecules. *Physica Status Solid B*, v. 217, p.41. 2000.
- [115] POREZAG, D. et al. Construction of tight-binding-like potentials on the basis of density-functional theory: Application to carbon. *Physics Review B*, v.51, p.12947, 1995.
- [116] OLIVEIRA, A.F.; SEIFERT, G.; HEINE, T.; DUARTE, H.A. Density functional based tight-binding: an approximate DFT method. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.20, p.1193, 2009.
- [117] ESCHRIG, H.; BERGET, I. *The optimized LCAO method and electronic structure of extended systems*. Berlin: Akademie-Verlag, 1988.
- [118] SEIFERT, G.; POREZAG, D.; FRAUENHEIM, T. Calculations of molecules, clusters, and solids with a simplified LCAO-DFT-LDA scheme. *International Journal of Quantum Chemistry*, v.58, p.185, 1996.
-

Apêndices

Apêndice A

Efeito fotoelétrico

O efeito fotoelétrico é a emissão de elétrons da matéria (geralmente metálicos) como consequência da absorção da energia de uma radiação eletromagnética.

A observação do efeito fotoelétrico ocorreu pela primeira vez em 1887, quando Hertz realizava experimentos envolvendo a emissão e detecção de ondas eletromagnéticas, porém o estudo mais detalhado foi realizado por seu aluno Philip Lenard. No ano de 1902, publicou os resultados de seus experimentos sobre o efeito fotoelétrico, obtidos através de seus experimentos com tubos de raios catódicos.

O equipamento utilizado possui um tubo de vidro com gás rarefeito, para que a passagem dos elétrons não seja prejudicada pela presença do gás, e possui uma placa emissora de elétrons (catodo) e uma placa coletora (anodo), que podem ser ligadas a uma diferença de potencial (V) variável.

O experimento consiste basicamente em incidir sobre o catodo uma luz com uma determinada frequência, fazendo com que elétrons sejam emitidos na direção do anodo e medir a corrente gerada através da inserção de um amperímetro (μA) entre o terminal do anodo e a fonte de alimentação externa. Com uso de uma bateria externa regulável era possível aumentar, diminuir e até tornar negativa a diferença de potencial entre o catodo e o anodo. A partir da realização de experimentos onde se

tem a ocorrência de efeito fotoelétrico, é possível observar os seguintes comportamentos:

- Mesmo para uma luz de baixa intensidade, a emissão de fotoelétrons, a partir da incidência de luz, é instantânea ($10^{-9}s$);
- Quando a frequência e a diferença de potencial são constantes, a corrente elétrica mostra-se diretamente proporcional à intensidade da luz incidente. Portanto, ao aumentar a intensidade da radiação incidente, aumenta o número de elétrons ejetados do catodo. A energia cinética dos fotoelétrons não depende da intensidade da luz;
- Mantendo-se constantes a frequência e a intensidade da luz incidente, a corrente elétrica diminui à medida em que a diferença de potencial aumenta. Para um determinado valor do potencial elétrico (V_0), chamado de potencia elétrico de corte ou de frenagem, a corrente elétrica se anula.
- A energia cinética máxima (K_{max}) dos elétrons ejetados é igual à energia do fóton absorvido ($h\nu$) menos uma energia necessária para vencer os campos eletrostáticos que prendem os elétrons ao metal (função trabalho $= \Phi$).

Os resultados experimentais do efeito fotoelétrico confrontaram aos conhecimentos da época, pois de acordo com a teoria clássica do eletromagnetismo, a energia era contínua e se distribuía de forma homogênea sobre uma superfície metálica, até atingir uma quantidade suficiente para liberar os elétrons. Assim, quanto maior a intensidade da radiação, mais energéticos seriam os elétrons e assim, a energia cinética média dos elétrons emitidos cresceria, segundo a teoria clássica, com a intensidade da luz incidente. Outra hipótese negada em todos os experimentos foi referente ao tempo do surgimento da corrente elétrica. Ou seja, a expectativa da época era de que o atraso entre o tempo de iluminação do catodo e o surgimento de corrente elétrica não poderia ser da ordem de $10^{-9}s$ (esperava-se um tempo maior) e nem ser independente da intensidade da luz incidente.

A explicação do efeito fotoelétrico veio em 1905, quando Einstein postulou que a luz ou, de maneira geral, a radiação eletromagnética,

seria composta por partículas, denominada de fótons. Estes fótons, ao incidirem na superfície de um metal poderiam, segundo Einstein, serem absorvidos por um processo de conversão fotoelétrica. A energia do fóton, imaginada por Einstein, seria quantizada e dada por:

$$E = h\nu, \quad (\text{A.1})$$

na qual h é a chamada constante de Planck e ν é a frequência da luz.

A energia do fóton seria ainda gasta em duas parcelas: uma no trabalho para arrancar um elétron da superfície (função trabalho = Φ), e outra, que ficaria como energia cinética do elétron ejetado, ou seja, se a energia absorvida for maior que a energia necessária para o elétron do material, então esse elétron será liberado com uma energia cinética (E_{cin}), de acordo com a relação:

$$h\nu = \Phi_0 + E_{cin}, \quad (\text{A.2})$$

onde Φ_0 é a função trabalho do material (energia necessária para remover o elétron do material); E_{cin} é a energia cinética do elétron arrancado e $h\nu$ é a energia do fóton absorvido pelo elétron do material.

Essa relação proposta por Einstein explica as observações do experimento, ou seja:

- 1) Os elétrons do metal obtêm de uma só vez a energia que necessitam para serem arrancados, absorvendo completamente os fótons. Assim, se explica a ocorrência do efeito fotoelétrico tão logo a luz incida no metal;
 - 2) A tensão V_0 corresponde à situação em que o potencial eletrostático, visto pelo elétron arrancado, torna-se igual a sua energia cinética E_{cin} , anulando-se assim a corrente medida. Aumentando-se a tensão para valores positivos, aumenta a eficiência da coleta dos elétrons arrancados, porém, não se aumenta o número de elétrons, que depende apenas do número de fótons incidentes e absorvidos (intensidades da luz).
 - 3) Quanto menor a frequência ν da luz, menor será a energia cinética E_{cin} do elétron arrancado e, conseqüentemente, menor a tensão reversa
-

V_0 que anula a corrente coletada.

4) O valor de V_0 independe da intensidade da luz ou do número de fótons, mas depende apenas da energia dos fótons.

Por suas explicações do efeito fotoelétrico, Albert Einstein recebeu o Prêmio Nobel em Física em 1921.

Apêndice B

Método Hartree-Fock

Para revisarmos o método de Hartree-Fock usamos como base as referências [110, 111].

Ao considerarmos a aproximação de Born-Oppenheimer, podemos escrever a Equação de Schrödinger como:

$$\mathcal{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (\text{B.1})$$

onde o primeiro termo é a energia cinética dos elétrons, o segundo termo é a atração eletrostática entre um elétron qualquer núcleo. O terceiro e último termo da Eq. B.1 representa a repulsão elétron-elétron. A solução do primeiro e segundo termo são facilmente resolvidos porém, como o terceiro termo não é possível resolver, buscamos por métodos aproximativos para determinar a estrutura eletrônica de átomos e moléculas.

O método aproximativo para resolver a equação de Schrödinger independente do tempo, aqui analisado, é o método de Hartree Fock. É utilizado para a determinação de funções de onda e energia do estado fundamental de energia de sistemas quânticos de muitos corpos. Esse método leva em consideração que o Hamiltoniano pode ser escrito como uma soma, então a função de onda total pode ser fatorada em funções

de ondas monoelétrônicas:

$$\Psi(\vec{r}_1\vec{r}_2...\vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)...\psi_N(\vec{r}_N), \quad (\text{B.2})$$

onde $\Psi(\vec{r})$ é a função de onda eletrônica total do sistema e $\psi_i(\vec{r}_i)$ representa a função de onda monoelétrica e independente de cada elétron. Esse produto (Eq. B.2) é conhecido como produto de Hartree e com ele a equação de Schrödinger de N elétrons pode ser resolvida como N equações de um elétron.

Embora essa forma seja bastante conveniente, ele apresenta uma grande falha, uma vez que não satisfaz o princípio de Pauli (antissimetria), que afirma que, para férmions, uma função de onda deve ser anti-simétrica em relação à troca entre dois elétrons. Deve-se considerar que os elétrons não possuem apenas a coordenada espacial (\vec{r}), mas também a coordenada de spin (α (para cima) e β (para baixo)).

Assim, para resolver o problema da antissimetria, a função de onda passou a ser escrita como um determinante, chamado de determinante de Slater [112], que para N elétrons é escrita como:

$$\Psi(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \dots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & \dots & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \dots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{bmatrix},$$

sendo que :

$$\Psi(\vec{x}) = \Psi(\vec{r}, spin) = \chi(\vec{x})$$

Uma vez obtida a função de onda, é necessário encontrarmos a energia do sistema fundamental. Levando em consideração o método variacional, o qual afirma que o valor médio do operador hamiltoniano de um sistema será sempre maior ou igual a energia real deste sistema, po-

demos determinar a escolha do melhor conjunto de spins-orbitais para descrever a função de onda. Com isso, a energia eletrônica pode ser descrita como dependente destes orbitais. Desta forma estes orbitais podem originar, para cada elétron, uma solução da seguinte equação:

$$\hat{F}(\vec{x}_i)\chi_i(\vec{x}_1) = \varepsilon_i\chi_i(\vec{x}_1). \quad (\text{B.3})$$

A Eq. B.3 é a equação de Fock onde ε_i é a energia para cada orbital considerado e \hat{F} é o operador de Fock (F). Este operador atua sobre cada função de onda individualmente e fornece a energia de cada orbital. O operador Fock é composto pelos seguintes termos:

$$\hat{F} = \hat{h} + \hat{V}_{coulomb} + \hat{V}_{troca}. \quad (\text{B.4})$$

O termo \hat{h} na Eq. B.4 é o operador de caroço e é quem descreve a energia cinética e a energia potencial do i -ésimo elétron, sendo dado por:

$$\hat{h}(\vec{x}_i) = -\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_I \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}, \quad (\text{B.5})$$

onde \vec{r}_i marca a posição do i -ésimo elétron; \vec{R}_I é a posição do i -ésimo núcleo; Z_I é o número atômico do núcleo I .

Os dois últimos termos da Eq. B.4 mostram a interação elétron-elétron, sendo $\hat{V}_{coulomb}$ o operador de coulomb média, e é dado por:

$$\hat{V}_{coulomb} = \sum_j \mathcal{J}_j, \quad (\text{B.6})$$

onde \mathcal{J} ao operar sobre uma função de onda fornece uma integral de coulomb, assim representado:

$$\mathcal{J}_j(\vec{x}_1)\chi_i(\vec{x}_1) = \left[\int d\vec{x}_2 \chi_j^*(\vec{x}_2) r_{12}^{-1} \chi_j(\vec{x}_2) \right] \chi_i(\vec{x}_1).$$

Como existe a impossibilidade de calcularmos a interação de um elétron, situado em um determinado orbital, com os demais elétrons

individualmente, a integral mostrada na Eq. B.7 deixa claro que o que se calcula é a interação de um elétron com a amplitude média de todos os outros elétrons, ou seja, a interação é entre um elétron e a nuvem eletrônica global da molécula.

O operador de troca \hat{V}_{troca} , associada com a antissimetria da função de onda e com o sentido angular de spin do elétron, é dado por:

$$\hat{V}_{troca} = - \sum_j \mathcal{K}_j. \quad (\text{B.7})$$

O operador de troca \mathcal{K} ao operar sobre uma função de onda fornece uma integral de troca dada por:

$$\mathcal{K}_j(\vec{x}_1)\chi_i(\vec{x}_1) = \left[\int d\vec{x}_2 \chi_j^*(\vec{x}_2) r_{12}^{-1} \chi_i(\vec{x}_2) \right] \chi_j(\vec{x}_1). \quad (\text{B.8})$$

Após determinado o operador de Coulomb e o operador de troca, podemos reescrever a Eq. B.4 da seguinte forma:

$$\left[h(\vec{x}_1) + \sum_{i \neq j} \mathcal{J}_j(\vec{x}_1) - \sum_{i \neq j} \mathcal{K}_j(\vec{x}_1) \right] \chi_i(\vec{x}_1) = \varepsilon_i \chi_i(\vec{x}_1). \quad (\text{B.9})$$

que deixa mais claro que a equação de Hartree-Fock é uma equação de autovalor. Assim, fazendo:

Eliminando a restrição de que $i \neq j$, agora temos:

$$\left\{ h(\vec{x}_1) + \sum_j [\mathcal{J}_j(\vec{x}_1) - \mathcal{K}_j(\vec{x}_1)] \right\} \chi_i(\vec{x}_1) = \varepsilon_i \chi_i(\vec{x}_1). \quad (\text{B.10})$$

Segundo Roothaan [113], a função de onda pode ser escrita como uma combinação linear de orbitais atômicos, como mostra a Eq. B.11:

$$\chi_i = \sum_{\mu}^n c_{i\mu} \phi_{\mu}, \quad (\text{B.11})$$

sendo χ_i o i -ésimo orbital molecular, $c_{i\mu}$ são os coeficientes da combinação linear, $\phi_{i\mu}$ é o i -ésimo orbital atômico e n é o número de orbitais

atômicos. Com isso temos que a função de onda para cada molécula ou cada *spin* molecular é descrito como uma combinação linear de bases, onde cada uma das bases é um orbital atômico.

Levando em consideração a proposta de Roothaan, a Eq. B.3 será escrita como:

$$\hat{F}(\vec{x}_i) \sum_{\mu}^n c_{i\mu} \phi_{\mu}(\vec{x}_i) = \varepsilon_i \sum_{\mu}^n c_{i\mu} \phi_{\mu}(\vec{x}_i). \quad (\text{B.12})$$

Multiplicando os dois lados da Eq. B.12 por $\phi_{i\mu}^*(\vec{x}_i)$ e integrando, temos a seguinte equação:

$$\sum_{\mu} C_{\mu i} \int d(\vec{x}_1) \phi_{\mu}^*(\vec{x}_1) \hat{F}(\vec{x}_1) \phi_{\mu}(\vec{x}_1) = \varepsilon_i \sum_{\mu} C_{\mu i} \int d(\vec{x}_1) \phi_{\mu}^*(\vec{x}_1) \phi_{\mu}(\vec{x}_1). \quad (\text{B.13})$$

A integral do lado esquerdo da Eq. B.13 representa os elementos de matriz de Fock (F) e a integral do lado direito, dessa mesma equação, representa os elementos de matriz de sobreposição (S), ou seja:

$$\int d(\vec{x}_1) \phi_{\nu}^*(\vec{x}_1) \hat{F}(\vec{x}_1) \phi_{\mu}(\vec{x}_1) = F_{\mu\nu}, \quad (\text{B.14})$$

e

$$\int d(\vec{x}_1) \phi_{\nu}^*(\vec{x}_1) \phi_{\mu}(\vec{x}_1) = S_{\mu\nu}, \quad (\text{B.15})$$

assim, a equação de Hartree-Fock poderá ser escrito na forma de matriz:

$$\sum_{\mu} C_{\nu i} F_{\mu\nu} = \varepsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} S_{\mu\nu}, \quad (\text{B.16})$$

ou ainda de forma compacta como uma equação matricial:

$$\mathbf{FC} = \varepsilon \mathbf{SC}, \quad (\text{B.17})$$

onde \mathbf{F} é a matriz de Fock, em que cada um dos seus elementos é uma integral onde o operador de Fock opera num orbital atômico. \mathbf{C} é a matriz dos coeficientes que tem cada uma de sua coluna como um conjunto de coeficientes para o orbital χ_i . \mathbf{S} é a matriz de sobreposição onde cada

um dos seus elementos é uma integral de sobreposição. Neste caso, se os orbitais forem iguais, a matriz terá o valor igual a 1 ou se forem ortogonais, a matriz será igual a 0. Finalmente ε é a energia dos orbitais (matriz diagonal). Finalmente ε é a energia dos orbitais (matriz diagonal). Dessa forma, o problema se reduz a obter uma solução ao de uma equação matricial. Uma solução não trivial é obtida através da equação secular, cujas raízes fornecem as energias orbitais ε_i , dada por:

$$\det(F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0. \quad (\text{B.18})$$

Esta equação é uma equação de autovalores, exceto pela matriz de sobreposição S . Uma transformação nas bases para que se tornem ortogonais faz com que S se torne uma matriz unitária. Então só existirá uma equação de autovalores para se resolver. Mas como \mathbf{F} depende da própria solução das equações, o processo deve ser iterativo. Ou seja, é preciso fazer um método iterativo auto-consistente para resolver essas equações. O esquema abaixo mostra o processo iterativo:

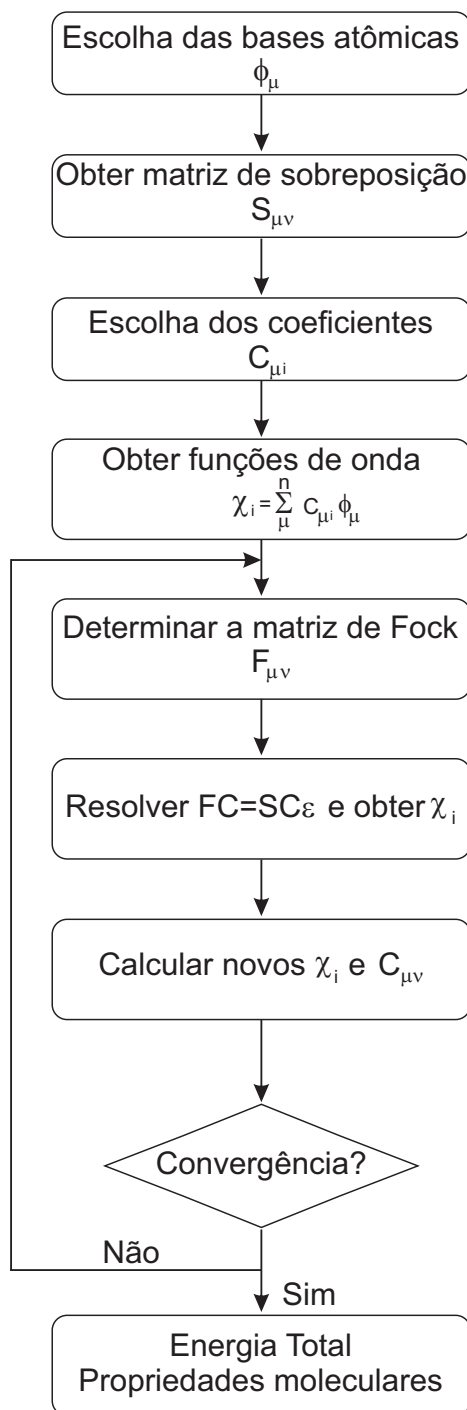


Figura B.1: Fluxograma do processo autoconsistente do método de Hartree-Fock.

Apêndice C

O método DFTB

O método DFTB (do inglês Density Functional based Tight Binding) é uma aproximação do método do funcional de densidade (TFD) e mantém aproximadamente a mesma precisão, mas com custo computacional menor, permitindo a investigação da estrutura eletrônica de sistemas grandes que não podem ser explorados com métodos *ab initio* convencionais.

O método Tight-binding (TB) padrão teve origem com o trabalho de Slater e Koster, em 1954 [112] com o objetivo de investigar a estrutura eletrônica de bandas de sólidos. No método padrão, os auto-estados de um sistema são expandidos em termos de uma base ortogonal de orbitais atômicos, e o operador Hamiltoniano é substituído por uma matriz Hamiltoniana parametrizada, onde os elementos da matriz são ajustados à estrutura eletrônica de um sistema de referência adequado. Contudo, o cálculo TB e seus resultados dependem da parametrização utilizada, e a transferibilidade dos parâmetros a diferentes sistemas é muito limitada [114]. Com o intuito de evitar as dificuldades decorrentes da parametrização empírica, foi desenvolvido um método [115] no qual as matrizes Hamiltoniana e superposição são calculados pela utilização da teoria do funcional de densidade via aproximação da densidade local (DFT-LDA) e algumas aproximações nas integrais. Os orbitais Kohn-Sham são representados por uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO).

No método DFTB, somente os elementos da matriz Hamiltoniana de dois centros são calculados, e a parte do potencial de repulsão de curto alcance precisa ser ajustada em relação a um cálculo LDA [116].

No formalismo do método DFTB, os orbitais Kohn-Sham de um elétron, Ψ_i , são representados como uma combinação linear de orbitais atômicos:

$$\Psi_i \mathbf{r} = \sum_{\mu} C_{\mu i} \Phi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}).$$

com o núcleo α centrado em R_{α} . Os orbitais atômicos Φ_{μ} são determinados por cálculos auto-consistentes de átomos neutros. A partir desta aproximação, as equações Kohn-Sham podem ser transformadas em um problema secular:

$$\sum_{\mu} C_{\mu i} (\mathcal{H}_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) = 0,$$

no qual os elementos das matrizes Hamiltoniana, H , e de superposição, S , são definidos como

$$\mathcal{H}_{\mu\nu} = \langle \Phi_{\mu} | T + v_{KS}(r) | \Phi_{\nu} \rangle,$$

com

$$S_{\mu\nu} = \langle \Phi_{\mu} | \Phi_{\nu} \rangle.$$

O potencial efetivo de Kohn-Sham, v_{KS} , é aproximado como a superposição de potenciais centrados em um átomo neutro, centro simétrico.

$$v_{KS}(\mathbf{r}) \simeq v_{KS}^{\alpha}(r).$$

Esta aproximação para o potencial é consistente com a seguinte aproximação para os elementos da matriz Hamiltoniana:

$$\mathcal{H}_{\mu\nu} = \begin{cases} \langle \Phi_\mu | T + v_{KS}^\alpha(r) + v_{KS}^\beta(r) | \Phi_\nu \rangle & \mu \in \{\alpha\}, \nu \in \{\beta\} \\ \langle \Phi_\mu | T + v_{KS}^\alpha(r) | \Phi_\nu \rangle & \mu, \nu \in \{\alpha\}. \end{cases} \quad (\text{C.1})$$

A partir da aproximação para os elementos da matriz Hamiltoniana, percebe-se que o potencial efetivo se torna um pseudopotencial para todos os átomos do sistema, exceto para os átomos aos quais pertencem Φ_μ e Φ_ν . Ao cálculo do potencial atômico efetivo de um pseudoátomo neutro é adicionado um termo $(r/r_0)^n$. Inicialmente utilizado pela referência [117] com o intuito de melhorar o cálculo de estrutura de bandas através do método LCAO. Este termo força a densidade eletrônica evitar regiões distantes do núcleo, uma vez que a densidade do átomo livre é muito difusa (potencial de longa distância), resultando na compressão da densidade e do potencial efetivo comparados ao átomo livre.

$$v_{KS}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{XC} + \left(\frac{r}{r_0}\right)^n.$$

O valor do parâmetro r_0 deve ser otimizado para gerar bons resultados, contudo, encontra-se na literatura [114, 115, 118] que o valor entre $1,85 \times r_{cov}$ e $2 \times r_{cov}$ é uma boa escolha, sendo r_{cov} o raio covalente do átomo. Baseando-se nas equações C e C.2, os elementos da matriz Hamiltoniana são reescritos como:

$$\mathcal{H}_{\mu\nu} = \begin{cases} \epsilon_{\text{átomo livre}} & \text{se } \mu = \nu \\ \langle \Phi_\mu | T + v_{KS}^\alpha(r) + v_{KS}^\beta(r) | \Phi_\nu \rangle & \text{se } \alpha \neq \beta \\ 0 & \text{demais casos.} \end{cases} \quad (\text{C.2})$$

Os índices α e β indicam o átomo em que os orbitais atômicos e os potenciais estão centrados. Como pode ser visto, somente são tratados os elementos de dois centros da matriz Hamiltoniana. Os termos contendo mais de 2 centros são desprezados. Os autovalores de um átomo livre compõem os elementos da diagonal da matriz Hamiltoniana, garantindo o limite correto para átomos isolados. Por considerar somente termos de dois centros, os elementos da matriz Hamiltoniana na DFTB dependem somente das distâncias interatômicas, e são calculados somente uma vez para cada par de átomos, utilizando-se a metodologia TFD e o funcional de troca-correlação LDA. Os valores obtidos são alocados numa tabela, denominada tabela Slater-Koster. O mesmo ocorre para a matriz superposição. A energia total calculada na DFTB, utilizando o potencial atômico efetivo é definida como uma aproximação:

$$E_{tot} = \sum_i \epsilon_i n_i + \sum_{\alpha > \beta} U_{rep}(R_{\alpha\beta}).$$

em que $\epsilon_i n_i$ representa a energia dos orbitais atômicos ocupados e $R_{\alpha\beta} = |R_\alpha - R_\beta|$. Na aproximação apresentada para a energia total, todos os termos exceto a soma dos autovalores são escritos como um potencial de repulsão U_{rep} . O potencial repulsivo U_{rep} é um potencial de curta distância. Para o cálculo do potencial repulsivo, escolhe-se uma estrutura de referência, de preferência dímeros ou moléculas pequenas, e são calculadas duas curvas de energia total em função da distância de ligação. A primeira curva serve como referência e é calculada com um método TFD. A segunda curva é calculada utilizando a tabela obtida anteriormente, contendo a parte eletrônica para as integrais de dois centros da DFTB. Às diferenças entre as curvas geradas é ajustado um polinômio, o potencial de repulsão é obtido, e a tabela Slater-Koster finalizada.

$$U_{rep}(R_{\alpha\beta}) = E_{LDA}^{SCF}(R_{\alpha\beta}) - \sum_i \epsilon_i n_i(R_{\alpha\beta}). \quad (C.3)$$